ACADÉMIE DES SCIENCES.

SEANCE DU LUNDI 22 JUIN 1931.

PRÉSIDENCE DE M. Louis de LAUNAY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès de M. **Jakob Eriksson**, correspondant pour la Section d'Économie rurale.

Notice sur M. Eriksson, par M. **E. Roux**.

L'Académie a reçu la nouvelle de la mort d'un de ses Correspondants pour la Section d'Économie rurale, **Jacob Eriksson**, ancien professeur de Botanique à l'Académie Royale de Stockholm et directeur honoraire de la station centrale botanique de Suède.

Les travaux d'Eriksson concernent la systématique et la morphologie des céréales et les parasites des plantes de grande culture.

C'est à l'étude des rouilles des céréales et à leur mode de propagation qu'il s'est surtout attaché. Il a grandement augmenté nos connaissances sur ce sujet difficile dans une série de Notes dont plusieurs furent insérées dans les *Comptes rendus* de l'Académie des Sciences et dans des Mémoires dont un fut publié en français dans la partie botanique des *Annales des Sciences naturelles*. Aux espèces de rouilles connues avant lui, Eriksson en a ajouté beaucoup d'autres qui se distinguent soit par les particularités des spores, soit par leur spécialisation sur les céréales proprement dites et sur les graminées fourragères et sauvages. Il a montré que les rouilles pouvaient se propager directement d'individu à individu sans que le passage par un hôte intermédiaire soit nécessaire ainsi qu'on le croyait avant lui. Il a fait voir que les graines débarrassées de tout germe extérieur produisent cependant des plantes atteintes de rouille et que, dans ce cas, il faut admettre que le parasite vit en symbiose dans l'intérieur de la graine. C'est là un fait capital qu'Eriksson explique par sa théorie du mycoplasma et qui l'a

conduit à orienter la lutte contre les rouilles vers la recherche de céréales réfractaires à ces parasites. L'agriculture a profité de cette importante conquête.

Les ravages des rouilles sont trop funestes pour que les diverses nations n'unissent pas leurs efforts pour les prévenir, aussi Eriksson a-t-il proposé la formation d'un comité international chargé de l'examen des questions relatives aux maladies cryptogamiques des céréales et aux méthodes qui peuvent conférer à ces plantes une immunité permanente. En divers congrès, il a exposé un programme très complet des mesures à prendre.

Les services rendus à l'agriculture par Eriksson lui ont valu une notoriété scientifique universelle. L'Académie exprime les regrets qu'elle éprouve de sa perte et adresse à ses proches ses sincères condoléances.

M. le **Président** annonce à l'Académie que la prochaine séance publique aura lieu le lundi 14 décembre.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à MM. **Paul N. Kogerman** et **Auguste Paris**, professeurs à l'Université de Tartu (Estonie); à MM. **G. Birkhoff**, **Ch. de La Vallée Poussin**, **N. E. Norlund**, Correspondants pour la Section de Géométrie, et à Sir **Arnold Theiler**, Correspondant pour la Section d'Économie rurale, qui assistent à la séance.

SPECTROSCOPIE. — *Relations simples du spectre moléculaire avec la structure de la molécule*. Note de M. **H. Deslandres**.

Cette Note est la suite de trois Notes précédentes publiées sous le même titre le 29 décembre 1930, les 2 mars et 8 juin 1931 (¹). Ces Notes montrent l'accord des spectres et fréquences infrarouges de 24 molécules avec les deux formules simples suivantes :

$$(2) \quad \nu = qd_1/rs, \qquad (3) \quad \nu = q'd_1/r's',$$

ν étant la fréquence, d_1 étant une constante universelle égale à 1062,5, s étant le nombre des grands anneaux d'électrons dans la molécule, s' étant le nombre des électrons extérieurs d'un des atomes ou son nombre atomique, q, r, q', r' étant des nombres entiers.

(¹) *Comptes rendus*, **191**, 1930, p. 1404, et **192**, 1931, p. 521 et 1417.

J'étends aujourd'hui la même étude à deux molécules nouvelles, l'anhydride carbonique CO^2 et le gaz ammoniac NH^3. Leurs spectres infrarouges ont été obtenus récemment avec des appareils puissants et les données expérimentales sont suffisantes.

Dans cette recherche les radiations de l'infrarouge extrême sont les premières à examiner; car jusqu'ici ce sont elles qui ont montré le plus clairement des relations simples avec les nombres caractéristiques de la molécule et de l'atome; elles sont rapportées en général à la rotation de la molécule. Mais leur étude expérimentale est difficile et progresse avec lenteur. Pour les longueurs d'onde supérieures à 20^{μ}, la reconnaissance et la mesure des radiations exigent des appareils et des réseaux spéciaux qui n'ont été réalisés que dans un petit nombre de laboratoires. Ces mêmes radiations se retrouvent souvent dans les bandes de l'infrarouge moyen et du proche infrarouge, accolées à une radiation dite de vibration; elles forment ce qu'on appelle les raies secondaires de la bande; on les retrouve aussi dans l'effet Raman; dans les deux cas, une grande dispersion est nécessaire. Or la molécule CO^2 et son spectre ont été étudiés par des observateurs habiles, mais seulement dans le proche infrarouge et dans l'infrarouge moyen; à ma connaissance, leurs bandes n'ont pas été encore complètement résolues. Les conditions sont plus favorables avec la molécule NH^3, qui a été étudiée sur toute l'étendue du spectre infrarouge, et dont plusieurs bandes ont été résolues en leurs éléments.

Le tableau IV ci-après résume les résultats relatifs aux deux molécules; il est à rapprocher des tableaux similaires I, II, III, présentés dans les trois Notes précédentes [1]. Toutes les bandes connues de CO^2 (bandes de Shaefer et Philipps, bandes de Rasetti) sont comprises dans le tableau, sauf trois bandes très faibles, qui peuvent être considérées comme dues à des combinaisons. On a ainsi 14 bandes, dont 11 d'absorption et 3 bandes Raman, les deux spectres Raman et d'absorption n'ayant d'ailleurs, comme on sait, aucune radiation commune. Or, d'après le tableau, ces 14 bandes forment deux groupes bien distincts; d'un côté, 10 bandes sont sous la dépendance de $d_1/8$ et $d_1/6$, 8 et 6 étant les nombres atomiques de l'oxygène et du car-

---

[1] Les sources sont : pour CO^2, absorption, SHAEFER et PHILIPPS, *Zeits. f. Phys.*, 36, 1926, p. 641; HETTNER, 31, 1925, p. 273; Raman, DICKINSON, DILLON et RASETTI, *Phys. Rev.*, 34, 1929, p. 582; pour NH^3, absorption, ROBERTSON et FOX, *Proceed. R. Soc.*, 124, 1928, p. 122; STINCHCOMB et BARKER, *Physic. Rev.*, 33, 1929, p. 305; puis BARKER, p. 684, et BAGDER et CARTWRIGHT, p. 692; Raman, DICKINSON, DILLON, et RASETTI, *loc. cit.*

bone. Puis trois autres bandes sont rattachées à $d_1/9$ et aussi à $d_1/5$, soit aux nombres d'électrons extérieurs de O^- et de C^+. La 14e bande a une fréquence égale à d_1, et peut être rapportée à l'un ou à l'autre des deux groupes. A noter qu'un multiple de d_1 est un harmonique pour toutes les vibrations de fréquence d_1/t, t étant un nombre entier; ce qui peut expliquer que les bandes maxima des spectres moléculaires sont souvent des multiples de d_1.

On est conduit à penser que les atomes O et C sont ionisés avec des signes différents, environ dans la moitié des molécules CO^2 : car chacun des deux groupes précédents a une bande très forte. Comme l'oxyde de carbone CO s'unit directement à un atome O pour former la molécule CO^2, le groupement CO peut conserver dans CO^2 une certaine individualité et avoir ses variations propres. Les atomes dans la molécule, de même que les électrons dans l'atome, ne sont pas liés d'une manière rigide, et peuvent avoir, à l'intérieur de la molécule, des déplacements variés.

Les trois raies Raman, à première vue distinctes des raies d'absorption, en sont rapprochées par la formule (3) qui leur est commune. Elles appartiennent au premier groupe dont les atomes O et C ne sont pas ionisés; dans l'effet Raman, l'excitation de la molécule est plus faible. On a indiqué dans la troisième colonne les trois vibrations fondamentales n_1, n_2, n_3 et leurs combinaisons, proposées par Hettner pour expliquer le spectre; ce qui permet la comparaison avec la structure nouvelle présentée dans le tableau IV.

La molécule NH^3 a été l'objet de recherches nombreuses. Son spectre a été relevé avec soin dans les infrarouges proche et moyen par Robertson et Fox, qui n'ont pas retrouvé plusieurs bandes annoncées jadis par Shierkolk; puis l'infrarouge extrême a été décelé par Bagder et Cartwright, qui ont trouvé six raies équidistantes numérotées de 4 à 9 à partir du zéro des fréquences; ce sont les raies dites de rotation. La fréquence ν 118,6 de la raie n° 6, qui est la plus forte, est la première de NH^3 dans le tableau; elle est égale à $6d_1/9 \times 6$, et l'intervalle moyen des raies est $d_1/9 \times 6$. Ces mêmes raies équidistantes sont signalées comme raies secondaires dans la bande $3^{\mu}\nu 3337$ de NH^3 par Stinchcomb et Barker, et la fréquence de la raie n° 6 ν 118,26 est la seconde de NH^3 dans le tableau. Ces mêmes raies se retrouvent en partie dans le spectre Raman, mais les raies de numéro pair manquent, et la troisième fréquence de la bande ν 137,9 est celle de la raie n° 7; dans cette dernière série, l'intervalle moyen est double et égal

à $d_1/9 \times 3$ [1]. Enfin la bande $1^{\mu},9 \nu 5083,9$, a des raies secondaires dont l'intervalle moyen est $d_1/9 \times 12$. Ainsi la molécule NH^3 offre trois séries de raies équidistantes, dont les intervalles sont entre eux comme 1/4, 1/2 et 1. Les trois dernières lignes du tableau mettent bien en relief cette propriété curieuse, déjà signalée en 1925 dans le spectre infrarouge de H^2O, les intervalles moyens étant exactement $d_1/8 \times 6$ et $d_1 8 \times 3$.

Le tableau donne ensuite les fréquences des neuf bandes de NH^3, déterminées avec précision par Robertson et Barker, dont le nom Rob. ou Bar. est indiqué dans la troisième colonne. Or les neuf bandes sont rattachées à $d_1 9$ ou à $d_1/9 \times 3$ ou à $d_1/9 \times 6$ ou à $d_1/9 \times 12$. La structure du spectre apparaît simple, surtout si on la compare à celle présentée par Barker, qui avait admis quatre fréquences fondamentales distinctes n_1, n_2, n_3, n_4, indiquées dans la troisième colonne du tableau. Le spectre serait formé par une suite indéfinie de raies équidistantes, dont l'intervalle est de $d_1/9 \times 12$, et dont les intensités ont de grandes variations. Les raies sont fortes de deux en deux ou de quatre en quatre, et ont des intensités très grandes pour les numéros d'ordre qui correspondent aux bandes principales [2]. Avant de conclure il faut attendre que toutes les bandes aient été complètement résolues.

Le spectre est donc sous la dépendance du nombre 9, qui est le nombre atomique du radical NH^2. Tout s'explique bien si l'on admet que le groupement NH^2 existe à peine modifié dans la molécule NH^3. Ces recherches conduisent ainsi à une méthode nouvelle pour la reconnaissance de la structure intime des molécules.

---

(1) En général l'intervalle des raies de rotation est deux fois plus grand dans l'effet Raman. Or, avec la molécule H^2, cet intervalle est égal à $2\,d_1/9$; il doit être $d_1/9$ dans le spectre d'absorption. A noter que, pour plusieurs molécules étudiées, cet intervalle est un sous-multiple de $d_1/9$.

(2) Les intensités sont grandes surtout lorsque les fréquences rattachées à $d_1/9$ coïncident avec des fréquences de $d_1/7$ ou de $d_1/5$, 7 étant le nombre atomique de l'azote, et 5 le nombre des électrons de son anneau extérieur. On rappelle que la raie Raman de la molécule N^2 est un multiple de $d_1/5$ (voir le tableau IV et le tableau I).

TABLEAU IV. — *Fréquences infrarouges de molécules simples.*

Molécule.	Nombre s.			Fréquence ν de la bande ou de la raie en cm^{-1} (¹).		Multiples de d_1/rs et de $d_1/r's'$.	Résidus.		Nombre atomique s'.
CO^2 gaz...	3	abs.	n_3	**672,5**	=	$17d_1/9\times3$	+3,5	9	O^-
					=	$19d_1/5\times6$	−0,4	5	C^+
		id.	n_1-n_2	1061	=	d_1	−1,5		
		id.	n_2+n_3	2049	=	$52d_1/9\times3$	+4,7	9	O^-
					=	$29d_1/5\times3$	−5,0	5	C^+
	3	id.	n_1	**2343,5**	=	$53d_1/8\times6$	−2,8	8 et 6	O et C
		id.	n_1+n_3	3051,6	=	$23d_1/8$	−3,1	8	O
		id.		3616,6	=	$92d_1/9\times3$	−3,8	9	O^-
		id.				$51d_1/5\times3$	+4,1	5	C^+
		id.	n_1+n_2	3720,2	=	$14d_1/4$	+1,3	8	O
		id.	$2n_1$	4780,1	=	$9d_1/2$	−1,1	8	O
	3	id.	n_1+2n_2	4894,8	=	$221d_1/8\times6$	+2,9	8 et 6	O et C
	3	id.		5012,5	=	$85d_1/6\times3$	−4,8	6	C
		id.	$2n_1+n_2$	6192	=	$140d_1/8\times3$	−6	8	O
		ram.		1264,5	=	$57d_1/8\times6$	+2,8	8 et 6	O et C
				1285,1	=	$29d_1/8\times3$	+1,2	8	O
				1387,7	=	$47d_1/6\times6$	+0,6	6	C
NH^3 gaz...	4	abs. Bag.		118,06	=	$6d_1/9\times6$	−0,01	9	NH^2
		id. Bar.		118,25	=	$6d_1/9\times6$	−0,2	9	NH^2
		ram.		137,9	=	$7d_1/9\times6$	−0,7	9	NH^2
		abs. Rob.		628,6	=	$16d_1/9\times3$	−1,0	9	NH^2
		id. Bar.		933	=	$95d_1/9\times12$	−1,4	9	NH^2
		id. Bar.	n_1	966	=	$49d_1/9\times6$	+1,9	9	NH^2
		id. Rob.	n_2	**1630,9**	=	$83d_1/9\times6$	−2,1	9	NH^2
					=	$43d_1/7\times4$	−0,7	7	N
		id. Rob.	n_1+n_2	2469	=	$249d_1/9\times12$	+0,2	9	NH^2
				3337,0	=	$22d_1/7$	−2,3	7	N
		id. Bar.	n_3		=	$339d_1/9\times12$	−0,64	9	NH^2
		id. Rob.	n_1+2n_2	**4416,9**	=	$104d_1/5\times5$	−3,1	5	N
					=	$449d_1/9\times12$	−0,13	9	NH^2
		id. Bar.	n_5	**5054,0**	=	$57d_1/9\times6$	−2,0	9	NH^2
		id. Rob.	$4n_2$	6009,4	=	$56d_1/9$	−0,6	9	NH^2
		ram.		**3333,6**	=	$22d_1/7$	−5,7	7	C

Intervalle moyen des raies secondaires de deux bandes et des raies d'une bande Raman.

NH^3 gaz...	abs. Bande ν 5083,9	9,98	=	$d_1/9\times12$	+0,17	9	NH^2
	id. Bande ν 3337,0	19,67	=	$d_1/9\times6$	0,00	9	NH^2
	Bande Raman	39,54	=	$d_1/9\times3$	+0,19	9	NH^2

(¹) Les fréquences en chiffres gras sont celles des bandes les plus fortes.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur quelques propriétés physiques du sérum sanguin dans la néphrose lipoïdique.* Note de MM. **Charles Achard** et **Augustin Boutaric.**

L'un de nous [1] a imaginé un procédé pour mesurer, dans une suspension colloïdale le nombre de particules contenant 1^g de matière sèche. Ce procédé repose sur les mesures combinées de l'absorption lumineuse et de la viscosité.

Le coefficient d'absorption lumineuse h est proportionnel au volume moyen des particules.

La viscosité η dépend, non du volume individuel des particules, mais du volume total qu'occupent ces particules dans l'unité de volume de la suspension.

Un quotient $\omega = \frac{1}{h}\left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}\right)$ exprime le rapport entre le volume total des particules contenant 1^g de matière sèche et le volume moyen de ces particules. Il est proportionnel au nombre des particules contenant 1^g de matière sèche et inversement proportionnel à la quantité de cette matière contenue dans une particule moyenne. Autrement dit, plus ce rapport s'élève, plus il y a de particules pour 1^g de matière sèche, et moins il y a de cette matière dans une particule.

Ce rapport ω permet aussi de constater les changements de volume que peuvent subir les particules sous l'influence du chauffage et dont Lecomte du Noüy a montré récemment l'intérêt.

Nous nous sommes proposé d'appliquer ce procédé à l'étude des liquides organiques et particulièrement du sérum sanguin.

Le sérum du sang normal fournit des données assez constantes :

	h.	F.	$\frac{\eta}{\eta_0}$.	ω.
I..................	0,09	5,77	1,60	6,61
II.................	0,10	5,77	1,66	6,60
III................	0,10	5,78	1,65	6,50
IV.................	0,09	5,77	1,63	7

(1) Augustin Boutaric, *Sur une méthode permettant de suivre les variations du nombre des particules au cours de l'évolution d'une solution colloïdale. Application au sérum sanguin* (*Comptes rendus*, 191, 1930, p. 1332).

Il y a peu de différence aussi entre le sérum humain et celui de certains animaux :

	ω.
Sérum humain	6 à 8
» de cheval	7 à 7,5
» de bœuf	7,5

Si l'on chauffe le sérum à des températures croissantes, pendant 1 heure chaque fois, on voit s'accroître l'absorption lumineuse h et plus encore la diffusion F [1], comme l'avait observé déjà Lecomte du Noüy, et le liquide s'opacifie.

La viscosité augmente vers 55°.

Quant au rapport ω il reste constant jusqu'à 64°, température à laquelle commence la gélification qui est accomplie après 2 heures de chauffe :

	h.	F.	$\frac{\eta}{\eta_0}$.	ω.
I.				
Non chauffé	0,09	5,77	1,6	6,61
Chauffé 1 heure à 40°	0,09	5,60	1,6	6,61
» 55°	0,10	5,47	1,62	6,62
» 64°	0,15	5,24	1,9	6
II.				
Non chauffé	0,10	5,77	1,66	6,60
Chauffé 1 heure à 40°	0,10	5,60	1,66	6,60
» 55°	0,13	5,52	1,80	6,66
» 64°	0,15	5,38	1,95	6,33
III.				
Non chauffé	0,10	5,78	1,65	6,50
Chauffé 1 heure à 40°	0,10	5,68	1,65	6,50
» 55°	0,14	5,54	1,90	6,42
» 64°	0,17	5,48	2,10	6,47

Parmi les sérums de malades, les plus intéressants nous ont paru être ceux des sujets atteints de néphrose lipoïdique, affection dans laquelle s'observent des troubles importants de l'équilibre des protéides et des lipides.

Dans un premier cas de néphrose lipoïdique bien caractérisée avec hydropisies, albuminurie abondante et lipoïdurie, diminution des protéides

(1) La diffusion lumineuse est d'autant plus forte, sur les tableaux ci-dessus, que les valeurs de F sont plus faibles.

et surtout de la sérine du plasma et excès de lipides, nous avons trouvé que l'absorption lumineuse était beaucoup plus grande qu'à l'état normal : 0,32 au lieu de 0,10, et la diffusion un peu plus forte seulement : 4,76 au lieu de 5,77. La viscosité était légèrement inférieure à la normale : 1,40 au lieu de 1,60.

Quant au quotient ω, il était très au-dessous de la normale : 1,25 au lieu de 6,60.

Par le chauffage, nous avons constaté une clarification, avec diminution de l'absorption lumineuse et de la diffusion. La viscosité n'a pas varié. Le quotient ω a considérablement augmenté :

	h.	F.	$\frac{\eta}{\eta_0}$.	ω.
Non chauffé	0,32	4,76	1,40	1,25
Chauffé 1 heure à 40°	0,09	4,94	1,40	4,40
» 50°	0,03	4,80	1,40	13,40
» 64°	0,02	5,12	1,40	20

De plus, à la température de 64°, à mesure que le temps de chauffe se prolongeait, nous avons vu croître l'absorption lumineuse et la viscosité, et décroître le quotient ω :

	h.	$\frac{\eta}{\eta_0}$.	ω.
Chauffage à 64° pendant 1 heure	0,02	1,40	20
» 4 »	0,15	2,13	7,5
» 5 »	0,20	2,22	6,1
» 6 »	0,20	2,22	6,1

Au bout de 5 heures, l'opacification avait lieu; le nombre des granules, qui avait diminué, restait constant et voisin de celui qui paraît être la caractéristique du sérum normal.

Un second échantillon de ce sérum prélevé quinze jours plus tard, alors que le déséquilibre du sang était en voie de rétablissement, nous a donné les résultats suivants : augmentation de la densité optique devenue très supérieure à la normale; même viscosité; nombre de particules moindre encore, ce qui semble montrer que les granules avaient grossi.

Par le chauffage, nous avons obtenu :

	h.	F.	$\frac{\eta}{\eta_0}$.	ω.
A la température de 26°	2	5,10	1,4	0,20
Chauffé 1 heure à 40°	0,36	5,08	1,4	1,10
» 56°	0,30	—	1,4	1,13
» 64°	0,25	—	1,4	1,60

c'est-à-dire, comme dans l'échantillon précédent, diminution de la densité optique, invariabilité de la viscosité, accroissement du nombre des granules, particularités toutes contraires à ce que donne le chauffage d'un sérum normal.

Il semble en somme que les granules de ce sérum ne fixent pas d'eau par échauffement comme le font ceux d'un sérum normal.

Dans un autre cas de néphrose lipoïdique d'un type moins pur que le cas précédent, avec œdèmes réductibles, azotémie persistante, et diminution importante du pouvoir concentrateur du rein, nous avons trouvé des différences beaucoup moins tranchées. La densité optique, loin d'être augmentée, était même un peu au-dessous de la normale. La viscosité était aussi un peu plus basse; le quotient ω n'était que peu inférieur à la normale.

Par le chauffage, la densité optique s'élevait, la viscosité n'augmentait qu'à 64°, et le nombre des particules variait peu :

	h.	F.	$\frac{\eta}{\eta_0}$.	ω.
A la température de 26°	0,08	5,77	1,45	5,75
Chauffé 1 heure à 50°	0,07	5,80	1,46	6,50
» 56°	0,09	5,75	1,46	5,1
» 64°	0,22	5,23	2,20	5,4

Ce sérum se rapprochait d'un sérum normal par le nombre de ses granules par gramme de matière sèche, et par la faible variation de ce nombre en fonction de la température. Mais il en différait, pour se rapprocher du cas précédent, par la faible variation de sa viscosité en fonction de la température.

De ces deux cas de néphrose lipoïdique, nous rapprocherons un cas de néphrite chez une femme tuberculeuse, avec albuminurie, sans œdèmes actuels, sans lipoïdurie, mais dont le sérum contenait peu de sérine par rapport à l'ensemble des protéides, et un excès de lipides.

Ce sérum se comportait à peu près comme celui du premier cas de néphrose lipoïdique : densité optique supérieure à la normale, diffusion lumineuse un peu supérieure, viscosité peu différente, mais nombre de particules très diminué.

Par le chauffage nous avons obtenu :

	h.	F.	$\frac{\eta}{\eta_0}$.	ω.
A la température de 26°	0,50	4,93	1,80	1,60
Chauffé 1 heure à 50°	0,47	5,01	1,80	1,70
» 64°	0,39	5,08	2,66	4,20

Ainsi le chauffage a produit une diminution de la densité optique, sans variation de la viscosité, sauf à 64°, et une augmentation du nombre des granules, toutes modifications contraires à l'état normal et analogues à celles de la néphrose lipoïdique du premier cas.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Analyse quantitative de très petites quantités d'allantoïne à de très grandes dilutions. Application à l'urine humaine* [1]. Note [2] de MM. **R. Fosse, A. Brunel** et **P.-E. Thomas.**

I. Dosage de l'allantoïne dans l'urine des animaux autres que l'homme. — Au cours de ses remarquables travaux, Wiechowski dose l'allantoïne par titrage d'azote de sa combinaison mercurique. La méthode instituée par ce savant comporte une longue série d'opérations délicates :

Dilution de l'urine pour amener son titre en urée au-dessous de 1 pour 100, ce qui nécessite le dosage de ce corps; addition d'acides sulfurique, acétique, phosphotungstique; agitation, repos et filtration sur kieselguhr; élimination des chlorures par l'acétate d'argent et des métaux introduits par H^2S; agitation avec magnésie du filtrat débarrassé d'H^2S par courant d'air; précipitation de l'allantoïne par les acétates de mercure et de sodium; vérification très importante de l'absence d'urée dans les dernières eaux de lavage et de substances empêchant la précipitation de l'allantoïne; dosage enfin de l'azote du précipité (Kjehldahl).

Dosage de l'allantoïne dans l'urine à l'état d'urée après action des diastases du soja en milieu cyanuré, puis hydrolyse chlorhydrique. — L'uréase détruit l'urée libre ambiante, l'allantoïnase transforme l'allantoïne en acide allantoïque et le cyanure inhibe l'uricase

```
NH²        NH                       NH²              NH²
|         /  \                      |                |
CO        CO    CO   Allantoïnase    CO      COOH    CO
|         |     |    ---------->     |       |       |
NH ------ CH -- NH     + 2 H²O       NH ---- CH ---- NH
     Allantoïne.                       Acide allantoïque.
```

L'acide chlorhydrique détruit, enfin, les ferments et scinde l'acide allan-

---

(1) *Comptes rendus*, **185**, 1927, p. 308; **188**, 1929, p. 426, 1067, 1418, 1632; **189**, 1929, p. 213, 716; **190**, 1930, p. 79, 693; **191**, 1930, p. 1025, 1153, 1388; *C. R. Soc. Chim. biol.*, **8**, 1930, p. 67.

(2) Séance du 15 juin 1931.

toïque en urée et acide glyoxylique

$$\begin{matrix} NH^2.CO.NH \\ NH^2.CO.NH \end{matrix}\Big\rangle CH.COOH \xrightarrow[+2H^2O]{\text{Acide chlorhydrique}} 2NH^2.CO.NH^2 + HOOC.CH(OH^2)$$

Acide allantoïque. Urée. Acide glyoxylique.

Cette technique [1] convient parfaitement pour l'analyse de l'urine des mammifères, sauf l'homme qui élimine seulement quelques centigrammes d'allantoïne en 24 heures.

La coloration rouge, extrêmement sensible, que développe l'acide glyoxylique en présence du réactif phénylhydrazinique se prête admirablement dans des conditions bien déterminées, même à la dilution de $\frac{1}{2000000}$, au dosage spectrophotométrique de cet acide et des uréides qui lui donnent naissance par fermentation suivie d'hydrolyse.

2. Dosage spectrophotométrique de l'acide allantoïque. — *Préparation de l'allantoate de potassium pur de Ponomarew.* — Abandonner 24 heures à la température ordinaire : allantoïne 5^g; eau 5^{cm^3}; potasse pure à l'alcool $1^g,8$. Analyse du produit plusieurs fois précipité de l'eau par l'alcool : trouvé, K pour 100 : 18,11; théorie pour $C^4H^7O^4N^4K$, K pour 100 : 18,22.

Préparation des solutions d'acide allantoïque. — Introduire dans une fiole jaugée de 1 litre de l'allantoate de potassium, pesé à la microbalance, correspondant à une quantité d'acide allantoïque comprise entre $0^{mg},5$ et 15^{mg}. Ajouter de l'eau et HCl normal (10 à 20^{cm^3}) pour que le titre acide soit compris entre N/50 et N/100.

Technique et mesure de la densité d'absorption de la réaction colorée glyoxylique. — Placer 2 minutes au bain d'eau bouillante, en tubes à essais :

Solution d'acide allantoïque..........................	2^{cm^3}
Chlorhydrate de phénylhydrazine à 1 pour 100..........	2 gouttes ($0^{cm^3},10$)

puis, après refroidissement rapide par courant d'eau, ajouter :

HCl concentré..	$1^{cm^3},2$
Ferricyanure de K à 5 pour 100.........................	1 goutte ($0^{cm^3},05$)

Mesurer au spectrophotomètre de MM. Jobin et Yvon, dans une cuvette de 1^{cm} d'épaisseur, pour $\lambda = 5200$ Å, la densité d'absorption totale $\delta = 2 \operatorname{colog.} \sin\theta$ (θ angle lu à l'appareil). Effectuer la même mesure $\delta_0 = 2 \operatorname{colog.} \sin\theta_0$ sur un mélange identique n'ayant pas subi l'action de la chaleur. La différence $\delta - \delta_0 = \Delta$ est la densité d'absorption de la solution

---

[1] *Comptes rendus*, **188**, 1929, p. 1418; **191**, 1930, p. 1388.

colorée produite par l'acide glyoxylique. Si l'on trace la courbe des densités d'absorption Δ en fonction des concentrations en acide allantoïque, on obtient une droite.

Acide allantoïque.	Concentration en HCl.	θ.	θ_0.	δ.	δ_0.	Δ.
mg 10,760	N/100	7° 28	51°	1,772	0,219	1,553
—	—	7° 30	—	1,768	—	1,549
—	—	7° 27	—	1,776	—	1,557
—	N/50	7° 30	—	1,768	—	1,549
—	—	7° 33	—	1,763	—	1,544
—	—	7° 28	—	1,772	—	1,553
7,173	N/100	13° 40	—	1,253	—	1,034
—	—	13° 45	—	1,248	—	1,029
—	N/50	13° 50	—	1,243	—	1,024
—	—	13° 48	—	1,245	—	1,026
4,304	N/100	22° 30	—	0,834	—	0,615
—	—	22° 31	—	0,834	—	0,615
—	N/50	22° 35	—	0,831	—	0,612
—	—	22° 30	—	0,834	—	0,615
2,152	N/100	33° 10	—	0,524	—	0,305
—	—	32° 53	—	0,530	—	0,311
—	N/50	32° 45	—	0,533	—	0,314
—	—	32° 55	—	0,530	—	0,311

3. Dosage spectrophotométrique de l'allantoïne. — *Fermentation.* — Placer au bain d'eau à 40°-42° :

Solution titrée contenant au minimum $0^{mg},5$ d'allantoïne	100^{cm^3}
Soja hispida finement broyé (1 pour 100)	1^g
Cyanure de potassium ($0^g,75$ pour 1000)	$0^g,075$
Sesquicarbonate d'ammonium (2 pour 1000)	$0^g,2$
Chloroforme	10 gouttes

Après une nuit de fermentation de ce milieu où la présence de cyanure suspend l'activité de l'uricase, centrifuger.

Défécation. — A 5 ou 10^{cm^3} préalablement acidulés par SO^4H^2 N, ajouter le minimum de tungstate de sodium à 5 pour 100 et d'acide sulfurique N/3; centrifuger, filtrer sur filtre sans pli dans fiole jaugée; laver dépôt et filtre trois fois avec HCl N/100 et former avec cet acide N/100 un volume tel que le titre en acide allantoïque ne dépasse pas 15^{mg} par litre.

Réaction colorée et dosage spectrophotométrique. — Opérer comme

dans le cas de l'acide allantoïque (§ 2). Du Δ trouvé et de la courbe précédente on déduit la teneur en acide allantoïque. Ce chiffre multiplié par 0,897 $\left(\text{rapport des poids moléculaires } \frac{\text{Allantoïne}}{\text{Ac. allantoïque}}\right)$ et par le coefficient de dilution donne le titre en allantoïne.

Allantoïne.

Volume initial.	Volume final.	θ_0.	θ.	δ_0.	δ.	Δ.	Allantoïne. Théorie.	Allantoïne. Trouvé.	Erreur.
cm³	cm³						mg	mg	%
5	20	31°	17°	0,219	1,068	0,849	23,68	23,68	0,8
–	–	–	17° 15	–	1,059	0,837	–	23,10	–2,4
–	–	–	17° 15	–	1,056	0,837	–	23,10	–2,4
–	–	–	17° 7	–	1,062	0,843	–	23,31	–1,6
–	–	–	18° 8	–	1,014	0,795	22	22	0,0
–	–	–	18° 12	–	1,011	0,792	–	21,90	–0,5
–	–	–	18° 5	–	1,016	0,797	–	22	0,0
–	–	–	18° 12	–	1,011	0,792	–	21,90	–0,5
–	–	–	18° 12	–	1,011	0,792	–	21,90	–0,5
–	–	–	29° 22	–	0,619	0,400	11	11,04	+0,4
–	–	–	29° 33	–	0,614	0,395	–	10,85	–1
–	–	–	29° 31	–	0,614	0,395	–	10,85	–1
–	–	–	20° 40	–	0,611	0,392	–	10,77	–2
10	–	–	35° 6	–	0,480	0,261	3,66	3,59	2
–	–		35°	–	0,483	0,264		3,62	–1
–	–	–	35°	–	0,483	0,264	–	3,62	–1

4. Dosage de l'allantoïne en présence de l'acide urique. — Le milieu doit contenir du cyanure pour inhiber l'uricase du *Soja*, ainsi que le montrent les expériences qui suivent :

	E_1.	E_2.
Solution titrée d'allantoïne............	50cm³	50cm³
Acide urique à 50mg pour 100cm³......	50cm³	50cm³
Soja hispida........................	1g	1g
Cyanure de potassium................		0g,075
Sesquicarbonate d'ammonium........	0g,2	0g,2
Chloroforme.........................	10 gouttes	10 gouttes

Après une nuit à 40°, on dose l'acide allantoïque en suivant les indications données (§ 2).

	Volume initial.	Volume final.	θ_0.	θ.	δ_0.	δ.	Δ.	Allantoïne Théorie.	Allantoïne Trouvé.	Erreur pour 100.
	cm³	cm³						mg	mg	
E_1.....	5	20	47°	8°6	0,272	1,712	1,440	22,48	39,62	+76
E_2.....	–	–	–	16°38	–	1,086	0,816	–	22,60	+ 0,5
–	–	–	–	16°34	–	1,089	0,817	–	22,64	+ 0,5
–	–	–	–	16°34	–	1,089	0,817	–	22,64	+ 0,5
–	–	–	–	16°34	–	1,089	0,817	–	22,64	+ 0,5
E_2.....	–	–	51°	29°42	0,219	0,610	0,391	11	10,76	– 2,1
–	–	–	–	22°12	–	0,623	0,404	–	11,00	0,0
–	–	–	–	29°35	–	0,613	0,394	–	10,84	– 1,4
–	–	–	–	29°35	–	0,613	0,394	–	10,84	– 1,4

5. Dosage spectrophotométrique de l'allantoïne dans l'urine humaine. — Tandis que 500^{cm^3} d'urine étaient jusqu'ici nécessaires pour une évaluation approximative de cet uréide, 5^{cm^3} nous suffisent pour une détermination précise et rapide.

Mode opératoire. — Placer au bain d'eau à 40° dans une fiole bouchée à l'émeri :

Urine humaine	5^{cm^3}
Eau	10^{cm^3}
Cyanure de potassium	$0^g,01$
Soja hispida	$0^g,15$
Chloroforme	5 gouttes

Après une nuit de fermentation, introduire 5^{cm^3} du liquide filtré dans un tube à centrifuger; aciduler très légèrement par SO^4H^2 N; ajouter alternativement une goutte de tungstate de sodium à 5 pour 100 et d'acide sulfurique N/3 jusqu'à obtention d'un liquide limpide après centrifugation; laver 3 fois le dépôt avec HCl N/100; filtrer sur filtre sans pli dans une fiole jaugée (20^{cm^3}) et compléter le volume avec cet acide N/100.

L'application de cette méthode à l'urine de 7 individus nous a conduit à une teneur en allantoïne comprise entre 18^{mg} et 35^{mg} par litre.

Urine.	θ_0.	θ.	δ_0.	δ.	Δ.	Allantoïne pour 1000^{cm^3}.
						mg
1...........	45°	32°57	0,301	0,529	0,228	18,7
2...........	43°30	29°12	0,361	0,623	0,262	21,5
3...........	47°	32°	0,272	0,551	0,279	23,2
4...........	45°	25°43	0,301	0,725	0,424	35,1
5...........	47°	33°12	0,272	0,523	0,251	20,8
6...........	47°30	33°44	0,301	0,511	0,246	20,2
7...........	47°	34°35	0,272	0,492	0,220	18,1

ALGOLOGIE. — *Sur trois nouveaux exemples de pléthysmothalle* (Myriotrichia *Harv. et* Protasperococcus *nov. gen.*). Note de M. C. SAUVAGEAU.

J'ai montré dans plusieurs Mémoires que les Algues phéosporées éphémères, ne présentant pas d'alternance de génération sexuée et asexuée, ont néanmoins une existence double. Elles se composent de deux tronçons : un état délophycé, sous lequel elles sont décrites, qui dure quelques semaines ou quelques mois, et un état adélophycé jusqu'alors méconnu. Celui-ci, né de la germination des zoospores du premier tronçon, doué d'une vie indépendante et de dimensions microscopiques, se multiplie par des organes reproducteurs particuliers jusqu'au moment où, au retour de la saison favorable, il engendre un nouveau thalle délophycé. Pour rappeler ce rôle multiplicateur du tronçon adélophycé et le distinguer d'un *prothalle*, je l'ai nommé *pléthysmothalle*. L'objet de la présente Note est d'en faire connaître trois nouveaux exemples dont l'étude détaillée paraîtra prochainement.

Le *Myriotrichia repens* Karsak. (*Dichosporangium* Hauck), petit épiphyte du printemps, est si abondant à Villefranche-sur-Mer qu'il forme parfois des gazons étendus sur des Algues de structure spongieuse (*Castagnea*, *Nemacystus*, etc.). Ses filaments dressés portent des sporanges pluriloculaires qui, plus tard dans la saison, sont remplacés par des sporanges uniloculaires. En avril 1930, j'ai établi des cultures avec les zoospores issues des premiers. Peu de semaines après, elles avaient fourni des pléthysmothalles hétéroblastiques, simultanément pourvus de sporanges uniloculaires et de sporanges pluriloculaires. Le *Litosiphon* était jusqu'alors la seule Phéosporée dont les pléthysmothalles m'eussent fourni des sporanges uniloculaires. On remarquera que les sporanges uniloculaires, toujours tardifs sur le tronçon délophycé du *Myr. repens*, sont au contraire précoces sur son pléthysmothalle. Les zoospores libérées dans les cultures produisirent des pléthysmothalles de seconde génération que je n'ai pas suivis assez longtemps pour les voir fructifier. Selon toute vraisemblance, plusieurs générations de pléthysmothalles se succèdent pendant l'été, l'automne et l'hiver avant d'engendrer le *Myr. repens*.

Le *Myr. adriatica* Hauck, que Kuckuck eut le tort de vouloir réunir au *Myr. repens*, produit comme celui-ci un pléthysmothalle qui fournit des sporanges uniloculaires et pluriloculaires.

Le *Myr. Protasperococcus* de Berthold et de Kuckuck diffère tellement

des autres *Myriotrichia* par ses sporanges pluriloculaires, qui ceinturent les cellules mères d'une couche périphérique réduite à une seule épaisseur de logettes, comme chez le *Zosterocarpus*, que je propose de l'élever au rang de genre *Protasperococcus*, jusqu'à présent monotype, *Prot. myriotrichiiformis* Sauv. Il n'est pas rare à Villefranche sur le *Cutleria monoica*, plante de la profondeur. J'ai cultivé en août 1930 les zoospores de ses sporanges uniloculaires. Les pléthysmothalles obtenus se développèrent très lentement, restèrent stériles et de taille réduite pendant sept mois. Puis, tout d'un coup, au début d'avril 1931, apparurent de nombreux sporanges pluriloculaires isolés, terminaux, étroits, assez longs, siliquiformes, semblables à ceux des *Ectocarpus*, totalement différents par conséquent de ceux du *Protasperococcus* délophycé. Leurs zoospores germèrent aussitôt en un pléthysmothalle de seconde génération à développement rapide; dès le mois de mai, celui-ci offrait des sporanges uniloculaires, des sporanges pluriloculaires saillants, et en outre des plantules comparables à celles de la plante délophycée et elles-mêmes fertiles. Le *Protasperococcus* est donc remarquable par le développement lent de son pléthysmothalle de première génération, et par le développement rapide de son pléthysmothalle de seconde génération producteur de plantules.

M. **H. Lecomte** fait hommage à l'Académie du tome cinquième, fascicule 10, de la *Flore générale de l'Indochine*, publiée sous sa direction : *Fagacées* (fin), *Bétulacées*, par A. Camus ; *Salicacées*, par L.-A. Dode ; *Cératophyllacées*,, *Gnétacées*, par J. Leandri ; *Taxacées*, *Araucariacées*, *Abiétacées*, *Cupressacées*, par R. Hickel ; *Cycadacées*, par J. Leandri.

M. **J.-B. Charcot** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. Edgar Aubert de la Rüe : *Terres françaises inconnues. Iles Kerguélen, Crozet, Saint-Paul-Amsterdam*, dont il a écrit la *Préface*.

NOMINATIONS.

M. **R. A. Millikan** est désigné pour représenter l'Académie à la troisième Conférence internationale *On bituminous Coal*, qui se tiendra du 16 au 21 novembre à Pittsburgh, Pennsylvania.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire d'*Entomologie* vacante au Muséum d'Histoire naturelle, pour la première ligne, M. *René Jeannel* obtient 34 suffrages contre 20 à M. *Pierre Lesne*; il y a 1 bulletin nul.

Pour la seconde ligne, M. *Pierre Lesne* obtient 42 suffrages; il y a 4 bulletins blancs et 2 bulletins nuls.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts comprendra :

En première ligne . . . . M. **René Jeannel**.
En seconde ligne . . . . M. **Pierre Lesne**.

Dans la formation d'une liste de candidats au poste de Directeur de l'*Observatoire d'Alger*, pour la première ligne, M. *Joanny Lagrula* obtient 34 suffrages contre 15 à M. *Jean Dufay* et 2 à M. *Alexandre Véronnet*; il y a 1 bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, M. *Jean Dufay* obtient 32 suffrages contre 9 à M. *Alexandre Véronnet*; il y a 2 bulletins blancs et 1 bulletin nul.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts comprendra :

En première ligne . . . . M. **Joanny Lagrula**.
En seconde ligne . . . . M. **Jean Dufay**.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Les fascicules I et II du *Scientiarum nuncius radiophonicus* publié par la Pontificia Academia scientiarum novi Lincei.

2° The National geological survey of China 1916-1931. *A summary of its work during the first fifteen Years of its Establishment.*

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Congruences orthoptiques et congruences isotropes.* Note de M. **Paul Delens.**

1. Nous utiliserons ici les formules et résultats de deux Notes précédentes [1], mais nous affecterons de l'indice o les éléments relatifs à la congruence de courbes considérée, soit $(\mathbf{a}_0)$. Pour un repère normal, $\mathbf{m}\mathbf{a}_0\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2$, les vecteurs $\mathbf{c}_i$ de rotation du repère et les tenseurs dérivés $\nabla\mathbf{a}_i$ sont donnés par

$$(1) \qquad \mathbf{c}_i = \sum_n \gamma_{in}\mathbf{a}_n, \qquad \mathfrak{C}_i \equiv \nabla\mathbf{a}_i = \mathbf{c}_j\mathbf{a}_k - \mathbf{c}_k\mathbf{a}_j$$

$(n = 0, 1, 2;\ i, j, k$, permutation circulaire des indices 0, 1, 2).

Le repère étant arbitrairement fixé autour de $[\mathbf{m}\mathbf{a}_0]$, soit α l'angle avec le plan $[\mathbf{m}\mathbf{a}_0\mathbf{a}_1]$ d'une surface de la congruence, déterminé par l'équation

$$(2) \qquad \mathbf{a}_0 \times \nabla 2\alpha = N_1 + N_2 + (N_1 - N_2)\cos 2\alpha + 2L_0 \sin 2\alpha,$$

$$N_i = \mathbf{a}_i \times \operatorname{rot}\mathbf{a}_i, \qquad N_1 + N_2 = N_0 + 2\gamma_{00}, \qquad N_1 - N_2 = \gamma_{22} - \gamma_{11}, \qquad 2L_0 = -(\gamma_{12} + \gamma_{21});$$

$\operatorname{tang}\alpha$ satisfait à une équation aux dérivées partielles du premier ordre, du type de Riccati, équivalente à (2), d'où le résultat connu : le birapport de quatre surfaces de la congruence $(\mathbf{a}_0)$ est constant le long d'une courbe commune de la congruence.

La congruence $(\mathbf{a}_0)$ sera dite *orthoptique* si ses courbes sont les intersections de deux familles à un paramètre de surfaces rectangulaires; l'équation (2) a alors deux solutions communes avec sa transformée en $\alpha + \frac{\pi}{2}$, c'est-à-dire que α satisfait au système

$$(3) \qquad (N_1 - N_2)\cos 2\alpha + 2L_0 \sin 2\alpha = 0, \qquad \mathbf{a}_0 \times \nabla 2\alpha = N_1 + N_2$$

ou

$$(3') \qquad \operatorname{tang} 2\alpha = \frac{N_2 - N_1}{2L_0}, \qquad N_1 + N_2 - \mathbf{a}_0 \times \nabla \operatorname{arc\,tang} \frac{N_2 - N_1}{2L_0} = 0.$$

$$J_0 = 4L_0^2 + (N_1 - N_2)^2 = D_0^2 + N_0^2 - 4K_0$$

est un invariant de la congruence $(\mathbf{a}_0)$, ainsi que le premier membre de la

---

[1] *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 469 et 791.

dernière équation (3'), soit $2\Theta_0 = 2\left(\overline{\gamma}_{00} + \frac{1}{2}N_0\right)$; le symbole surligné $\overline{\gamma}_{00}$ représente l'opposé d'une torsion normale généralisée par la courbe ($\mathbf{a}_0$), la direction principale $\bar{\mathbf{a}}_1$ $(\overline{N}_2 - \overline{N}_1 = 0)$ étant bissectrice des directions asymptotiques; l'annulation de l'invariant Θ_0 caractérise donc les congruences orthoptiques. En ajoutant la condition $N_0 = 0$, on retrouverait les familles de Lamé et des résultats connus.

2. Toutes les surfaces de la congruence ($\mathbf{a}_0$) se coupent sous angle constant le long d'une courbe commune si la première équation (3) est vérifiée identiquement, donc $N_1 - N_2 = 0$, $L_0 = 0$ (système invariant d'équations); pour les congruences de courbes réelles, ces conditions sont traduites par $J_0 = 0$.

Une congruence réelle ($\mathbf{a}_0$), telle que $J_0 = 0$, sera dite *isotrope*; *ceci ne nécessite pas que la congruence soit rectiligne* (congruence isotrope de Ribaucour). La condition $J_0 = 0$ exprime que les coniques indicatrices des courbures et torsions normales, pour le plan $[\mathbf{m}\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]$, se réduisent simultanément à des cercles; ou encore, suivant les termes de M. Weatherburn, que la surface limite $(N_0^2 - 4K_0 = 0)$ et la surface de striction $(D_0 = 0)$ de la congruence coïncident, et qu'il en est de même de la surface de normalité $(N_0 = 0)$ et de la surface ultime $(D_0^2 - 4K_0 = 0)$.

La même condition exprime aussi que les plans isotropes menés par $[\mathbf{m}\mathbf{a}_0]$ sont tangents en $\mathbf{m}_0$ à des surfaces de la congruence; ces surfaces sont développables, d'où :

Les congruences isotropes réelles (curvilignes ou rectilignes) *sont déterminées par les intersections de développables isotropes conjuguées, appartenant à deux familles dépendant chacune d'un paramètre complexe* (paramètres conjugués pour les deux familles).

A côté des congruences rectilignes, les congruences isotropes de cercles ont déjà été qualifiées ainsi par M. A. Bloch [1]; elles comprennent en particulier les congruences paratactiques.

3. Les conditions d'isotropie d'une congruence sont encore traduites par la relation vectorielle

$$\dot{\mathbf{c}}_1 = \dot{\mathbf{c}}_2 \wedge \mathbf{a}_0 \tag{4}$$

les éléments pointés étant relatifs au repère principal de la courbe ($\mathbf{a}_0$) (repère indéterminé autour de $[\mathbf{m}\mathbf{a}_0]$ pour une congruence rectiligne);

---

[1] *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 860, et *Journal de Mathématiques*, 3, 1924, p. 65.

cette relation se traduit aisément avec $\mathbf{a}_0$ et son tenseur dérivé $\mathcal{T}_0$ (ou $\mathcal{M}_0$). Dans le cas d'une congruence de cercles, de courbure k_0, une des conséquences de la condition (4) est $\dot{\mathbf{g}}_0 \equiv \dot{\mathbf{c}}_0 \wedge \mathbf{a}_0 = -\nabla \log k_0$, et il est facile de poursuivre l'étude d'une telle congruence, en tenant compte des autres conditions d'intégrabilité imposées aux vecteurs $\dot{\mathbf{c}}_i$ ou à leurs composantes $\dot{\gamma}_{in}$ [1].

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur une propriété des limites d'ensembles.* Note de M. **W. Sierpinski**, présentée par M. Émile Borel.

Soit Φ une famille d'ensembles absolument quelconques, jouissant de cette propriété que la somme et le produit de deux ensembles de la famille Φ appartiennent toujours à Φ. Une telle famille d'ensembles est appelée, d'après M. F. Hausdorff, *anneau*.

Le but de cette Note est de démontrer ce

Théorème I. — *Soit* Φ *une famille d'ensembles qui est un anneau. Pour qu'un ensemble* E *soit limite (unique) d'une suite infinie d'ensembles de la famille* Φ, *il faut et il suffit que* E *soit à la fois limite complète d'une suite* $E_1, E_2, E_3, \ldots$ *d'ensembles de* Φ *et limite restreinte d'une suite* $H_1, H_2, H_3, \ldots$ *d'ensembles de* Φ [2].

Ce théorème I est une conséquence immédiate du théorème II plus général. Désignons, d'après M. Hausdorff, par Φ_σ, resp. Φ_δ, la famille de tous les ensembles qui sont sommes, resp. produits d'une infinité dénombrable d'ensembles de la famille Φ, et désignons par Φ_l (resp. $\Phi_{\bar{l}}$, $\Phi_{\underline{l}}$) la famille de tous les ensembles qui sont limites uniques (resp. complètes, restreintes) d'une suite infinie d'ensembles de la famille Φ. Le théorème I peut être exprimé ainsi : *Si la famille* Φ *d'ensembles est un anneau, on a*

$$\Phi_l = \Phi_{\bar{l}} . \Phi_{\underline{l}}.$$

---

(1) Une congruence générale comporte huit invariants fondamentaux, liés par neuf conditions d'intégrabilité; pour le repère principal, $\dot{\gamma}_{10} = 0$.

(2) Pour les notions de *limite complète* et *restreinte* d'une suite d'ensembles, voir E. Borel, *Leçons sur les fonctions de variable réelle*, 1905, p. 18; pour celle de *limite unique*, voir Ch. de La Vallée Poussin, *Intégrales, Fonctions, Classes de Baire*, 1916, p. 8.

Or il résulte tout de suite de la définition des limites d'ensembles que

$$\Phi_l \subset \Phi_{\bar{l}} \subset \Phi_{\sigma\delta} \quad \text{et} \quad \Phi_l \subset \Phi_{\underline{l}} \subset \Phi_{\delta\sigma},$$

d'où

$$\Phi_l \subset \Phi_{\sigma\delta}\Phi_{\delta\sigma}.$$

Or on a le

Théorème II. — *Si la famille* Φ *d'ensembles est un anneau, on a* $\Phi_l = \Phi_{\sigma\delta}\Phi_{\delta\sigma}$.

Le théorème II résulte immédiatement du lemme suivant :

Lemme. — *Si* M, E_n^m et H_n^m $(m, n = 1, 2, 3, \ldots)$ *sont des ensembles quelconques, tels que*

(1) $$E_n^m \supset E_{n+1}^m \qquad (m, n = 1, 2, 3, \ldots),$$

(2) $$H_n^m \subset H_{n+1}^m \qquad (m, n = 1, 2, 3, \ldots),$$

(3) $$M = \sum_{m=1}^{\infty} \prod_{n=1}^{\infty} E_n^m$$

et

(4) $$M = \prod_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} H_n^m,$$

on a

(5) $$\lim_{n=\infty} (E_n^1 H_n^1 + E_n^2 H_n^1 H_n^2 + \ldots + E_n^n H_n^1 H_n^2 \ldots H_n^n) = M.$$

Démonstration. — Pour démontrer la formule (5) il suffit évidemment de prouver que : 1° si $p \in M$, on a pour les indices n suffisamment grands $p \in Q_n$, où

(6) $$Q_n = E_n^1 H_n^1 + E_n^2 H_n^1 H_n^2 + \ldots + E_n^n H_n^1 H_n^2 \ldots H_n^n,$$

et 2° si p non $\in M$, on a pour les Indices n suffisamment grands p non $\in Q_n$.

1. Soit $p \in M$. D'après (3) il existe un indice q, tel que

(7) $$p \in E_n^q, \qquad \text{pour } n = 1, 2, 3, \ldots.$$

Or, d'après (4), il existe des indices $k_1, k_2, \ldots, k_q$, tels que

(8) $$p \in H_{k_m}^m, \qquad \text{pour } m = 1, 2, \ldots, q.$$

Soit r un indice $> k_m$ pour $m = 1, 2, \ldots, q$; d'après (8) et (2) nous aurons

(9) $$p \in H_n^m, \qquad \text{pour } m = 1, 2, \ldots, q \text{ et } n \geq r.$$

Les formules (7) et (9) donnent

$$p \in E_n^q H_n^1 H_n^2 \ldots H_n^q, \quad \text{pour } n \geq r,$$

donc, d'après (6), $p \in Q_n$ pour $n \geq q + r$.

2. Soit p non $\in$ M. D'après (4) il existe un indice q, tel que

(10) $$p \text{ non } \in \mathrm{H}_n^q, \quad \text{pour } n = 1, 2, 3, \ldots.$$

Or, d'après (3), il existe des indices $k_1, k_2, \ldots, k_q$, tels que

(11) $$p \text{ non } \in \mathrm{E}_{k_m}^m, \quad \text{pour } m = 1, 2, \ldots, q.$$

Soit r un indice $> k_m$ pour $m = 1, 2, \ldots, q$; d'après (11) et (1), nous aurons

(12) $$p \text{ non } \in \mathrm{E}_n^m, \quad \text{pour } m = 1, 2, \ldots, q, \quad \text{et } n \geqq r.$$

Les formules (10) et (12) donnent

$$p \text{ non } \in \mathrm{E}_n^m \mathrm{H}_n^1 \mathrm{H}_n^2 \ldots \mathrm{H}_n^m, \quad \text{pour } m = 1, 2, 3, \ldots, \quad \text{et } n \geqq r;$$

donc, d'après (6), p non $\in \mathrm{Q}_n$ pour $n \geqq r$.

Notre lemme est ainsi démontré.

Dans un travail qui paraîtra dans un autre Recueil, nous donnerons une application du théorème I à l'étude du rapport entre les classifications des ensembles de MM. F. Hausdorff et Ch. de La Vallée Poussin.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la variation des constantes arbitraires pour les intégrales des équations linéaires ordinaires du deuxième ordre.* Note [1] de M. M. **Kourensky**, présentée par M. Élie Cartan.

Quand on connaît l'intégrale générale

$$u = \mathrm{C}_1 u_1 + \mathrm{C}_2 u_2$$

de l'équation

$$u'' + p(x) u' + q(x) u = 0,$$

on obtient habituellement l'intégrale générale de l'équation non homogène

$$y'' + p(x) y' + q(x) y = r(x),$$

par la méthode de Lagrange de la variation des constantes arbitraires

(1) $$y = \mathrm{C}' u_1 + \mathrm{C}'' u_2 + u_1 \int \frac{u_2 r\, dx}{\Delta(u_2, u_1)} + u_2 \int \frac{u_1 r\, dx}{\Delta(u_1, u_2)} \quad [2],$$

où $\Delta(u_1, u_2)$ est le déterminant de Wronsky des solutions particulières u_1, u_2; pour la valeur de ce déterminant on peut prendre $e^{-\int p\, dx}$.

---

[1] Séance du 15 juin 1931.

[2] E. L. Ince, *Ordinary Differential Equations*, London, 1927, p. 123.

La méthode de Lagrange donne seulement une combinaison de deux quadratures, qui peuvent être assez pénibles à calculer. Dans la littérature mathématique, on peut rencontrer une autre méthode de la variation, c'est la méthode de Cauchy; elle conduit aux mêmes quadratures ([1]). *La méthode de Lagrange peut se généraliser de diverses manières et l'on peut aussi trouver l'intégrale générale y par deux quadratures seulement, différentes des quadratures* (1).

1° Quand nous prendrons une des valeurs C_1, C_2 comme fonction de x, alors

$$y = C'u_1 + C_2 u_2 + u_1 \int \frac{\Delta(u_1, u_2) \int \frac{r u_1 \, dx}{\Delta(u_1, u_2)}}{u_1^2} dx;$$

$$y = C_1 u_1 + C'' u_2 + u_2 \int \frac{\Delta(u_1, u_2) \int \frac{r u_2 \, dx}{\Delta(u_1, u_2)}}{u_2^2} dx.$$

2° Posons que la somme ou la différence des fonctions $C_1(x)$, $C_2(x)$ est une constante α ou β; nous aurons

$$y = C'u_1 + C''u_2 + (u_1 + u_2) \int \frac{\Delta(u_1, u_2) \int \frac{r(u_1 + u_2)}{\Delta(u_1, u_2)} dx}{(u_1 + u_2)^2} dx;$$

$$y = C'u_1 + C''u_2 + (u_1 - u_2) \int \frac{\Delta(u_1, u_2) \int \frac{r(u_1 - u_2)}{\Delta(u_1, u_2)} dx}{(u_1 - u_2)^2} dx.$$

3° Quand

$$u_1 C_1' + u_2 C_2' = a = \text{const.}, \quad u_1' C_1 + u_2' C_2 = r - ap,$$

nous aurons

$$(2) \quad y = C'u_1 + C''u_2 + u_1 \int \frac{u_2(r - ap) + a u_2'}{\Delta(u_2, u_1)} dx + u_2 \int \frac{u_1(r - ap) - a u_1'}{\Delta(u_1, u_2)} dx;$$

les quadratures dans (2) *peuvent être* plus simples que les quadratures de Lagrange dans (1); les quadratures (2) se réduisent aux quadratures de Lagrange dans le cas particulier où $a = 0$.

Pour α, β et a, on peut prendre aussi des fonctions quelconques; nous pouvons les prendre d'une telle manière, qu'on puisse sans peine calculer les quadratures respectives. Pour $C_1(x)$ *ou* $C_2(x)$ on peut prendre la dérivée d'une fonction quelconque.

4° Dans l'expression $y = C_1 u_1 + C_2 u_2 + z(x)$, la fonction $z(x)$ n'est

([1]) E. Goursat, *Cours d'Analyse mathématique*, 2, Paris, 1925, p. 443-444.

pas obligatoirement une solution particulière, quand C_1 et C_2 sont des fonctions de x. Alors, les équations

$$z' + C'_1 u_1 + C'_2 u_2 = a = \text{const.}; \qquad C'_1 u'_1 + C'_2 u'_2 = r - qz - ap;$$
$$r - qz - ap = b = \text{const.}$$

donnent l'intégrale générale par deux quadratures; la forme la plus simple est, pour $a = b = 0$,

$$y = C' u_1 + C'' u_2 + \frac{r}{q} + u_1 \int \frac{u'_2 \left(\frac{r}{q}\right)'}{\Delta(u_2, u_1)} dx + u_2 \int \frac{u'_1 \left(\frac{r}{q}\right)'}{\Delta(u_1, u_2)} dx.$$

Quand $\frac{r}{q} = \text{const.}$, nous avons l'intégrale générale sans quadrature; $\frac{r}{q}$ est la solution particulière.

5° La substitution $y = [C_1(x) u_1 + C_2(x) u_2] z(x)$ conduit aux relations

$$C_1 u_1 + C_2 u_2 = \varphi; \qquad C_1 (u''_1 + p u'_1) + C_2 (u''_2 + p u'_2) = \psi; \qquad \psi = \frac{u''_i + p u'_i}{u_i} \varphi$$
$$(i = 1, 2),$$
$$z'' \varphi + z'(2\varphi' + p\varphi) + z\left(\varphi'' + p\varphi' - \frac{u''_i + p u'_i}{u_i} \varphi\right) = r.$$

Pour $z = A = \text{const.}$, nous avons

$$C'_1 u_1 + C'_2 u_2 = B = \text{const.}; \qquad C'_1 u'_1 + C'_2 u'_2 = \frac{r}{A} - Bp.$$

Pour $A = 1$, $B = 0$, nous avons le cas de la variation de Lagrange. Les a et b; A et B peuvent aussi être comptées comme des fonctions quelconques données.

La généralisation pour les équations linéaires d'ordre n et pour un système d'équations linéaires est évidente.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les fonctions holomorphes dans un cercle de rayon fini et sur les fonctions entières.* Note [1] de M. **Florent Bureau**, présentée par M. Émile Borel.

Nous avons énoncé [2] le théorème suivant :

Soient

$$f(x) = a_0 + a_1 x + \ldots + a_m x^m + \ldots$$

---

[1] Séance du 15 juin 1931.

[2] Florent Bureau, *Sur quelques propriétés des fonctions uniformes au voisinage d'un point singulier essentiel isolé* (*Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 1350-1352).

une fonction holomorphe dans le cercle $|x| < R$ *et deux nombres* α, β ($\beta \neq 0$) *tels que* $\alpha \neq a_0$, $\beta \neq n!\, a_n (n \geq 1)$. *Supposons que* $f(x) - \alpha$ *et* $f^{(n)}(x) - \beta$ *ne s'annulent pas dans le cercle* $|x| < R$ *et que* a_p *soit* $\neq 0$ ($p > n \geq 1$).

Si $p = n + 1$, *le rayon* R *du cercle* $|x| < R$ *est borné par un nombre qui s'exprime au moyen de* α, β, a_0, a_n *et* a_{n+1} *seulement.*

Si $p > n + 1$, *il est possible de déterminer un nombre entier* $q > p$, *dépendant exclusivement de* n *et* p, *tel que si* $a_q \neq 0$, *le rayon* R *du cercle* $|x| < R$ *est borné par un nombre qui s'exprime au moyen de* α, β, a_0, a_n, a_p *et* a_q *seulement.*

En précisant la valeur de certaines constantes intervenant dans la démonstration de ce théorème, nous avons obtenu la proposition suivante :

Soient

$$f(x) = a_0 + a_1 x + \ldots + a_m x^m + \ldots$$

une fonction holomorphe dans le cercle $|x| < R$ *et deux nombres* α *et* β ($\beta \neq 0$) *tels que* $\alpha \neq a_0$, $\beta \neq n!\, a_n$ ($n \geq 1$).

Supposons que $f(x) - \alpha$ *et* $f^{(n)}(x) - \beta$ [*où* $f^{(n)}(x)$ *désigne la dérivée* $n^{\text{ième}}$ *de* $f(x)$] *ne s'annulent pas dans le cercle* $|x| < R$ *et que* a_p *soit* $\neq 0$ ($p > n \geq 1$). *Le rayon* R *du cercle* $|x| < R$ *est borné par un nombre qui s'exprime au moyen de* α, β, a_0, a_n *et* a_p *seulement.*

2. En utilisant le théorème énoncé au paragraphe 3 de la Note citée, on peut démontrer le théorème suivant :

Soient $f(x)$ *une fonction entière transcendante,* $P(x)$ *et* $Q(x)$ *deux polynomes tels que la différence* $P^{(n)}(x) - Q(x)$ [*où* $P^{(n)}(x)$ *désigne la dérivée* $n^{\text{ième}}$ *de* $P(x)$] *ne soit pas identiquement nulle. Cela étant, l'une au moins des équations*

$$f(x) - P(x) = 0,$$

$$\frac{d^n f(x)}{dx^n} - Q(x) = 0$$

admet, dans tout le plan des x, *une infinité de racines.*

BALISTIQUE. — *Sur la résistance de l'air aux vitesses balistiques.* Note (¹) de M. **Gabeault**, présentée par M. L. Lecornu.

1. Soit un projectile cylindro-ogival de section S plongé dans un courant d'air uniforme (vitesse V_0, pression P_0 et masse spécifique ρ_0 à l'infini-amont) dirigé suivant son axe.

(¹) Séance du 15 juin 1931.

Nous supposons *provisoirement* que la partie cylindrique est suffisamment longue pour que, sur ses derniers éléments, la pression soit redevenue égale à P_0 : les valeurs correspondantes de la vitesse et de la masse spécifique y sont V_{P_0} et ρ_{P_0} (égales à V_0 et ρ_0 si V_0 est inférieure à la vitesse du son A_0 dans les conditions P_0, ρ_0).

2. A l'arrière du projectile se forme un chapelet d'anneaux-tourbillons régulièrement répartis sur une surface sensiblement cylindrique de section V. Si $\frac{N}{l}$ est le nombre de ces tourbillons par unité de longueur et I leur circulation, l'analogie électromagnétique montre que la vitesse relative communiquée vers l'amont par le chapelet de tourbillons aux particules fluides situées sur l'axe est $u = \frac{NI}{l}$.

En désignant par ϖ la vitesse de déplacement d'un tourbillon par rapport au projectile, on a $\varpi = V_{P_0} - u$.

Un raisonnement simple emprunté à von Kármán (voir JOUKOWSKI, *Aérodynamique*, Gauthier-Villars, 1916, p. 203) montre que $I = \frac{\varpi l}{N}$.

Il en résulte $u = \varpi = \frac{1}{2} V_{P_0}$.

3. Les lignes de force du champ de vitesses créé par le chapelet de tourbillons sont incluses dans un domaine dont la frontière N se déplace vers le projectile avec la vitesse $A_{P_0} - V_{P_0}$ (A_{P_0} étant la vitesse du son dans les conditions P_0, ρ_{P_0}) : elles atteindront le projectile si $A_{P_0} - V_{P_0} > 0$, condition qui se ramène à $V_0 > A_0$; dans ce cas une partie de la quantité de mouvement emportée par les anneaux sera récupérée par le projectile.

4. En l'absence de tourbillons, la résistance de l'air serait nulle. La présence des anneaux-tourbillons a pour effet de créer une résistance égale à la quantité de mouvement projetée sur l'axe, emportée par seconde par ces tourbillons et non récupérée par le projectile, soit $R = K \frac{N}{l} \mathfrak{M}_x$, $\mathfrak{M}_x$ étant la quantité de mouvement emportée par un tourbillon, $\frac{N}{l}$ le nombre de tourbillons émis par seconde et K un coefficient égal à 1 si $V_0 > A_0$ et < 1 si $V_0 < A_0$.

On trouve $\mathfrak{M}_x = \rho_{P_0} I \sigma$; $\frac{N}{l} = \frac{\varpi^2}{I}$.

Il en résulte $R = K \frac{1}{4} \sigma \rho_{P_0} V_{P_0}^2$.

Si, dans le cas où $V_0 < A_0$, on désigne, au temps t, par ω et Ω les angles solides sous lesquels l'anneau tourbillon est vu respectivement du projectile

et du front R du domaine sillonné par les lignes de forces, on a

$$K = \left(1 - \frac{\Omega - \omega}{4\pi}\right)_{\text{moy.}}$$

On trouve que, pour V_0 voisin de zéro, $K = \frac{1}{4}$ et, pour V_0 voisin de A_0, $K = \frac{1}{2}$. Une évaluation approchée de K sera

$$K = \frac{1}{4}\left(1 + \frac{V_0}{A_0}\right).$$

Par suite

$$R = \frac{1}{16}\sigma\rho_0\left(1 + \frac{V_0}{A_0}\right)V_0^2 \qquad (\text{si } V_0 < A_0),$$

$$R = \frac{1}{4}\sigma\rho_{p_0}V_{p_0}^2 \qquad (\text{si } V_0 > A_0).$$

5. Si P_1 et P_2 désignent les pressions sur l'ogive et le culot, on a

$$R = (P_1 - P_2)S;$$

on trouve, d'autre part,

$$P_1 S + P_2(\sigma - S) - \sigma P_0 = 0.$$

Il en résulte pour valeur de la dépression au culot

$$P_0 - P_2 = \frac{R}{\sigma} = K\frac{1}{4}\rho_{p_0}V_{p_0}^2,$$

et pour expression de la résistance de l'air sur un projectile à culot plat,

$$R = S\left(P_1 - P_0 + K\frac{1}{4}\rho_{p_0}V_{p_0}^2\right).$$

En particulier, lorsque V_0 traverse en croissant la valeur A_0, la dépression au culot passe brusquement de 0,1807 kg/cm² à 0,3614 kg/cm².

On observera le vide sur le culot à

$$\frac{1}{4}\rho_{p_0}V_{p_0}^2 = P_0,$$

équation d'où l'on tire

$$V_0 = 640 \text{ m/sec}.$$

6. Lorsque $V_0 > 640$ m/sec, la pression qui règne sur les derniers éléments de la partie cylindrique n'est pas P_0 comme on l'a admis provisoirement (§ 1); c'est la pression P'_0 correspondant à la vitesse V'_0 racine de l'équation

$$\frac{1}{4}\rho'_0 V_0'^2 - P_0 = 0.$$

Vérifications expérimentales :

7. M. Burzio a mesuré directement la dépression au culot jusqu'à des vitesses de l'ordre de 200 m/sec [1]. Ses mesures doivent être corrigées comme l'a indiqué M. Magnus de Sparre [2]. Nous signalons, à titre d'exemple, que M. Burzio trouve pour $V_0 = 189$ m/sec une dépression en atmosphères égale à 0,0417, tandis que notre théorie donne 0,0406.

8. Gretsch a trouvé [3] qu'à la vitesse de 770 m/sec, régnait le vide sur le culot d'une balle de 7mm,9, observation en accord qualitatif avec le résultat théorique du paragraphe 5.

9. M. Dupuis a observé [4] que la courbe expérimentale de la résistance de l'air en fonction de la vitesse, sensiblement rectiligne entre 400 et 900 m/sec, présente une légère sinuosité dont le centre correspond à peu près au double de la vitesse du son; elle offre, en outre, un point anguleux pour la vitesse du son. Nous pensons que la sinuosité est la traduction expérimentale du point anguleux que notre théorie assigne à la résistance de l'air pour $V_0 = 64$ (valeur voisine de $2A_0$). Quant au point anguleux trouvé expérimentalement pour $V_0 = A_0$, il représente, à nos yeux, l'approximation de la discontinuité théoriquement obtenue : le mode expérimental est d'ailleurs tel qu'il ne peut mettre en évidence une discontinuité de la résistance de l'air.

MOTEURS A EXPLOSION. — *Sur la détermination par la méthode photographique de la résistance des essences à la détonation.* Note de MM. **M. Aubert** et **R. Duchêne**, présentée par M. Cotton.

Lorsqu'on enregistre photographiquement la propagation de la flamme dans un cylindre transparent analogue au cylindre d'un moteur, on constate généralement que dans la combustion interviennent au moins deux réactions successives [5]. A une première réaction assez peu actinique succède une seconde qui impressionne beaucoup plus le film photographique. Cette dernière se manifeste par une onde de retour dont le front

---

(1) *Rivista di Artiglieria e Genià*, juin 1928, p. 939.

(2) *Rivista di Artiglieria e Genià*, août 1930, p. 1137.

(3) *Mémorial de l'Artillerie française*, 3e fasc., 1928, p. 689.

(4) *Mémorial de l'Artillerie française*, 5e fasc., 1928, p. 633.

(5) R. Duchêne, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 220.

paraît d'autant moins net et la vitesse de propagation d'autant plus petite que le combustible est moins détonant.

Une observation plus attentive a montré qu'il était possible, par l'étude de ces phénomènes, de parvenir à un classement des essences au point de vue de leur tendance à la détonation.

Les résultats qui font l'objet de cette Note ont été obtenus, en liaison avec le Service des Recherches de l'Aéronautique, avec l'appareil décrit précédemment auquel on a fait subir une légère modification.

Dans sa forme initiale, l'appareil de compression établissait, du fait d'un étranglement important, entre le cylindre et la chambre d'explosion, une turbulence intense dans cette dernière au moment du passage de l'étincelle.

Or on sait que l'accroissement de la turbulence est un moyen de diminuer le cognement dans les moteurs (Ricardo) et, par suite, l'onde explosive qui en est la cause. En augmentant la section de l'étranglement nous avons diminué la turbulence; cela fait apparaître pour un taux de compression fixe (7), dès que l'on dépasse une certaine température initiale, une onde de retour dont la vitesse est d'un ordre supérieur à 1000^{m} à la seconde et qui se manifeste par un trait noir presque perpendiculaire aux bords du film.

C'est là tout d'abord une confirmation de l'influence de la turbulence sur la naissance de l'onde explosive et par suite sur le cognement.

Pour classer les essences suivant leur résistance à la détonation, nous opérons comme il suit :

On distingue sur l'enregistrement : (*a*) le point d'étincelle; (*b*) une courbe limitant un noircissement plus ou moins intense; (*c*) le trait noir foncé et rectiligne correspondant à la détonation.

On fait une série de photographies en élevant graduellement la température initiale du mélange. A partir d'une certaine température la courbe reliant l'étincelle au trait de détonation disparaît complètement. Il ne reste plus sur le film que l'étincelle et la détonation séparées par une plage blanche. On note la température initiale à laquelle se présente ce phénomène. Cette température peut être déterminée avec précision et nous pensons qu'elle caractérise la résistance à la détonation d'une essence.

En effet la combustion qui naît de l'étincelle et lui fait suite jusqu'à la détonation diminue l'énergie émise par cette dernière. Plus la combustion normale est faible, plus la détonation qui suit est violente. La disparition totale de la combustion normale correspond donc, vraisemblablement, à un maximum de violence de l'explosion.

Il est aisé de faire réapparaître la courbe normale entre étincelle et détonation en ajoutant au carburant quelques traces d'antidétonant tel que le plomb tétréthyle. Dans le cas de certaines essences il suffit d'ajouter 0,2 pour 100 de plomb tétréthyle. On constate de plus que la durée totale de la réaction devient plus grande, ce qui est d'accord avec les résultats déjà signalés par divers expérimentateurs [1].

Nous avons procédé à des essais comparatifs sur diverses essences et par l'observation directe dans un moteur monocylindrique aménagé pour l'observation du cognement.

Les résultats donnent le même ordre de classement.

ASTRONOMIE. — *Fonction de répartition des excentricités et des anomalie moyennes des étoiles doubles visuelles à longue période dont l'orbite n'a pu encore être calculée.* Note de M. **D. Barbier**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Russell, dans une courte Note [2], a montré que l'on peut obtenir statistiquement, pour un ensemble de couples d'orbites inconnues, une valeur moyenne de l'excentricité. Il suppose les anomalies moyennes réparties au hasard. Nous nous affranchissons ici de cette hypothèse et, au lieu de la valeur moyenne des excentricités, nous en déterminons la fonction de répartition. Nous admettons que, outre le rayon vecteur ρ et l'angle de position θ, on peut déterminer $\frac{d\rho}{dt}$, $\frac{d^2\rho}{dt^2}$ et $\frac{d\theta}{dt}$.

Si e et u désignent l'excentricité et l'anomalie excentrique, j l'angle du rayon vecteur et du plan de référence, φ l'angle du plan de l'orbite et du plan normal au plan de référence passant par le compagnon, on a sans peine les relations

$$\frac{e \sin u}{\sqrt{1-e^2}} = \lambda = \frac{\omega \sin\varphi + \sin j \cos\varphi}{\cos j}, \qquad \frac{1 - e\cos u}{1-e^2} = \mu = \sigma \frac{\sin^2\varphi}{\cos^2 j}.$$

---

(1) Aubert, A. Pignot, J. Villey, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 1111. — A. Henne et G. L. Clark, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 26. — Aubert, Dumanois, A. Pignot, *Comptes rendus*, 186, 1828, p. 1298.

(2) *Popular Astronomy*, 30, 1922, p. 167; voir aussi : Russell, Dugan, Stewart, *Astronomy*, 2, p. 694. Éditeur, Ginn and Company, 1927.

avec

$$\omega = \frac{1}{\rho}\frac{\rho'}{g'}, \qquad \sigma = 1 - \frac{1}{\rho}\frac{\rho''}{g'^2}.$$

Soit enfin $a(\omega, \sigma)$ la fonction de répartition de ω et σ.

On cherche la fonction de répartition $N(e, g)$ des excentricités et des anomalies moyennes, ou plutôt, car on a facilement une solution approchée comme on le verra ci-dessous, la fonction de répartition $\Phi(\lambda, \mu)$ liée à la précédente par la relation

$$N(e, g) = \Phi[\lambda(e, g), \mu(e, g)]\frac{D(\lambda, \mu)}{D(e, g)}.$$

Admettons que $N(e, g) = N(e, -g)$, ce qui est très vraisemblable; on peut alors prendre $\lambda > 0$ et $\omega > 0$. On suppose enfin que j et φ sont répartis au hasard, c'est-à-dire que la probabilité élémentaire est $\dfrac{\cos j\, dj\, d\varphi}{M}$.

On établit que $\Phi(\lambda, \mu)$ doit être solution de l'équation

$$\pi a(\omega, \sigma) = \int\int_D G(\lambda, \mu, \omega, \sigma)\,\Phi(\lambda, \mu)\, d\lambda\, d\mu.$$

$G(\lambda, \mu, \omega, \sigma)$ est une fonction connue *a priori*, mais d'expression compliquée. On en a dressé une table pour 529 groupes des variables λ, μ, ω, σ. Le domaine D est déterminé par la condition $e < 1$, c'est-à-dire $\lambda^2 - 2\mu + 1 < 0$. On obtient une première approximation de $\Phi(\lambda, \mu)$ de la façon suivante : soit $a_1(\omega, \sigma)$ une fonction identique à $a(\omega, \sigma)$ dans le domaine $\omega^2 - 2\sigma + < 0$ et nulle à l'extérieur et soit A le rapport du nombre total d'étoiles considérées au nombre de celles qui appartiennent au domaine précédent, on constate que $A a_1(\lambda, \mu)$ donne une première approximation de $\Phi(\lambda, \mu)$. Une solution plus approchée sera

$$\Phi(\lambda, \mu) = a_1(\lambda, \mu)\, P(\lambda, \mu),$$

où $P(\lambda, \mu)$ est un polynome en λ et μ pair en λ. De l'étude de la fonction

$$\pi a(\omega, \sigma) - A\int\int_D G(\lambda, \mu, \omega, \sigma)\, a_1(\lambda, \mu)\, d\lambda\, d\mu,$$

nous avons déduit qu'étant donné le petit nombre d'étoiles de notre statistique, on peut se limiter à

$$\Phi(\lambda, \mu) = a_1(\lambda, \mu)\,(\alpha_0 + \alpha_1\lambda^2).$$

Pour chaque groupe de valeurs ω_i, σ_j nous avons une équation de

condition

$$\pi a(\omega_i, \sigma_j) = \alpha_0 \int\int_D G(\lambda, \mu, \omega_i, \sigma_j)\, a_1(\lambda, \mu)\, d\lambda\, d\mu$$
$$+ \alpha_1 \int\int_D G(\lambda, \mu, \omega_i, \sigma_j)\, a_1(\lambda, \mu)\, \lambda^2\, d\lambda\, d\mu.$$

Les intégrales du second membre se calculent en divisant le plan en petites régions et en supposant que, dans chacune, la fonction à intégrer est constante. Nous avons obtenu vingt-trois équations qu'on résout par les moindres carrés.

Résultats. — Nous avons appliqué cette méthode à 111 couples du catalogue de Greenwich (1). On en pourrait trouver un plus grand nombre justiciables de la méthode, mais ce travail demanderait la compilation de nombreux catalogues : il sera effectué ultérieurement. Les résultats suivants, quoique très approchés, n'ont donc qu'un caractère provisoire.

Répartitions des excentricités

$$N_1(e) = \int_0^\pi N(e, g)\, dg.$$

e	0	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
N pour 100	9,2	29,8	23,5	34,4	3,1	

Valeur moyenne et valeur moyenne quadratique de e :

$$\bar{e} = 0,58; \quad \sqrt{\overline{e^2}} = 0,62.$$

Répartition des anomalies moyennes :

$$N_2(g) = \int_0^1 N(e, g)\, de.$$

g	0	30	60	90	120	150	180
N pour 100.	16,9	14,7	12,3	20,4	23,6	12,1	

La répartition n'est pas uniforme ; le maximum de la courbe est voisin de 120°. Ce fait n'est pas surprenant car au périastre des couples nous échappent, les composantes n'étant pas séparées ; à l'apoastre, au contraire le mouvement est trop lent pour qu'on puisse déterminer ω et σ.

Nous avons déterminé un ordre de grandeur de la période de ces étoiles

(1) *Catalogue of double stars from observations made at the Royal Observatory*, Greenwich, 1921.

par la formule

$$\overline{\log P} = \log 365 - \overline{\log \theta'} + \int_0^{\pi}\int_0^{1} \log\left[\frac{\sqrt{1-e^2}}{(1-e\cos u)^2}\right] N(e, g)\, de\, dg.$$

Cette formule n'est pas rigoureuse, mais appliquée à 38 couples d'orbites connues, de période supérieure à 100 ans, elle donne $\overline{\log_{10} P} = 2,32$ au lieu de 2,28, valeur vraie. Pour les étoiles de notre statistique, on trouve

$$\overline{\log_{10} P} = 2,86;$$

la période est de l'ordre de 700 ans.

Russell avait trouvé pour une période de 2000 ans une excentricité moyenne quadratique de 0,61. Compte tenu de la relation des périodes avec les excentricités, il semble que cette valeur soit trop faible, ce qui serait dû à l'insuffisance de l'hypothèse sur la répartition des anomalies moyennes.

MAGNÉTISME. — *États magnétiques divers de l'ion nickel dans les solutions de chlorure.* Note (¹) de M. **G. Foëx** et Mlle **B. Kessler**, présentée par M. Pierre Weiss.

Il arrive souvent qu'un ion de la famille du fer prenne, dans des circonstances en apparence identiques, une série d'états magnétiques distincts, caractérisés chacun par une valeur de son moment atomique et de son point de Curie (²).

L'étude magnétique de quelques solutions de chlorure de nickel nous en a fourni une nouvelle preuve.

M. H. Ollivier a signalé (³) que la constante de Verdet de ces solutions présente une variation thermique inattendue. Nous avons cherché si l'ion nickel y existe dans son état habituel, c'est-à-dire avec un moment magnétique égal à 16 magnétons et un point de Curie voisin du zéro absolu.

Pour toutes les solutions étudiées la courbe représentant l'inverse du coefficient d'aimantation en fonction de la température est une droite.

(¹) Séance du 15 juin 1931.

(²) G. Foëx, *Ann. de Phys.*, 9e série, 16, 1921, p. 174 Chapitres sur les solutions et sur les droites coudées. — G. Foëx, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 919, et *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 55, 1929, p. 97 (Congrès de Toronto). — Chatillon, *Ann. de Phys.*, 10e série, 9, 1928, p. 187.

(³) *Comptes rendus*, 191, 1930, p 130.

A. *Solutions n'ayant pas été chauffées à 100°* :

N°	Sel anhydre dans 100g de solution.	Magnétons de Weiss.	θ.
1	29,2	16,97	−20°
2	15,1	16,96	−27
3	5,17	17,01	−17
4	6,46	17,02	−29

Les solutions 1 et 2 ont été préparées à partir du même sel. La troisième a une provenance différente. Pour la quatrième le solvant est de l'alcool méthylique.

Les mesures, faites soit immédiatement après la préparation des solutions, soit plusieurs mois plus tard, ont donné le même résultat. En particulier une nouvelle prise de la solution 1, étudiée plusieurs mois après la première, avec des appareils différents, a donné 17,02 magnétons et $\theta = -21°$. Ces solutions suivent la loi de Weiss et non celle de Curie ($\theta = 0$), elles possèdent toutes un « champ moléculaire » et ce dernier est à peu près indépendant de la concentration. La même propriété a déjà été rencontrée par Cabrera et Duperier [1] dans les solutions des sels manganeux et par Chatillon dans les sels cobalteux [2].

Le moment 17 n'est pas celui que possède habituellement l'ion $Ni^{\cdot\cdot}$: dans les sels solides hydratés aussi bien que dans les solutions, son moment dominant est 16 magnétons. Cependant Théodorides [3] dans le chlorure anhydre et Jackson [4] dans le sulfate anhydre ont trouvé un nickel à 17 magnétons.

B. *Solutions chauffées et étudiées peu de temps après.* — Une première série de mesures effectuée sur ces solutions a nécessité leur chauffage à une température voisine de 100° dans un champ magnétique. Une deuxième série a donné, peu de temps après, les résultats suivants :

N°.	Sel anhydre dans 100g de solution.	Température atteinte au premier chauffage.	Magnétons de Weiss.	θ.
3 *bis*	5g,17	90°	17,01	−17°
5	24g,71	101°	16,87	−16°

(1) *J. de Phys.*, 6, 1925, p. 121.

(2) *Loc. cit.*

(3) *J. de Phys.*, 3, 1922, p. 1.

(4) *Phil. Trans. Roy. Soc.*, série A, 224, 1923, p. 1.

C. *Solutions chauffées et étudiées quatre mois après :*

N°.	Sel anhydre dans 100g de solution.	Température atteinte au premier chauffage.	Magnétons de Weiss.	θ.
1 *bis*..............	29g,2	100°	16,63	−15°
2 *bis*..............	15g,1	120°	16,02	− 3°

Ces résultats montrent qu'un chauffage modéré (90°) n'influe pas sur l'état magnétique de l'ion. Un chauffage à température plus élevée amorce une modification de l'état magnétique : le moment diminue et tend vers sa valeur habituelle, 16 magnétons. En même temps θ se rapproche du zéro absolu. La solution 2, après chauffage à 120°, suit la loi de Curie et possède 16 magnétons.

L'évolution progressive de 17 à 16 est analogue à celle qui a été trouvée par Chatillon dans le cas du sulfate de cobalt en solution aqueuse (passage de 26 à 25).

Les solutions 5 et 1 *bis*, dont le moment est nettement fractionnaire, contiennent un mélange des variétés à 16 et à 17 magnétons. Il est très remarquable qu'elles suivent quand même la loi de Weiss. Cela tient probablement à ce que l'équilibre entre les deux variétés ne se déplace pas de façon sensible au cours d'une série de mesures.

OPTIQUE. — *Excitation monochromatique des spectres Raman dans l'ultraviolet. Applications.* Note de M. **Horia Hulubei** et Mlle **Yvette Cauchois**, présentée par M. Jean Perrin.

L'excitation des spectres secondaires de diffusion dans l'ultraviolet moyen peut présenter certains avantages par rapport à l'excitation dans le visible ou l'ultraviolet très proche : les temps de pose sont considérablement diminués puisque l'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle à la quatrième puissance de la fréquence de la raie excitatrice, et que les plaques photographiques sont très sensibles dans ce domaine. Pourtant l'étude des spectres Raman dans cette région offre quelques sérieuses difficultés. Le spectre du mercure y est très riche en raies; plusieurs sont fortes et donnent chacune leur spectre secondaire de diffusion, d'où un spectre total compliqué, où l'on démasque mal les raies de diffu-

sion dont l'origine reste parfois douteuse. Ces désavantages disparaissent dans le cas d'une excitation monochromatique.

Wood ([1]) a donné une excellente méthode d'étude monochromatique par la raie 3888,6 de l'hélium, isolée par un filtre en verre à l'oxyde de nickel. Nous avons pensé qu'il serait bon d'employer la lampe à mercure elle-même pour une excitation monochromatique dans l'ultraviolet. En effet, avec des moyens assez simples, on peut isoler la raie de résonance (2536,52). Cette raie, de beaucoup la plus forte des raies ultraviolettes du mercure, peut être isolée à l'aide d'un filtre convenable à chlore ([2]). Le chlore sous pression, constitue, comme Otto Oldenberg ([3]) l'a montré, un filtre pratique, dont l'absorption cesse un peu avant 2536. Comme la tension de vapeur du chlore à 20° est de 6,57 atmosphères, la fabrication d'un tel filtre est facile. Sous cette pression et 3^{cm} d'épaisseur la raie de résonance passe non affaiblie, 2654 passe encore faiblement, et tout l'ultraviolet est coupé jusqu'à 4048; 4358 passe un peu affaiblie; le vert et le jaune ne sont pas absorbés.

Le dispositif que nous avons établi ([4]) pour l'effet Raman se prête très facilement à l'emploi d'un filtre de chlore sous pression. Nous l'avons légèrement modifié en disposant lampe, réflecteurs et tube contenant la substance à étudier à l'intérieur d'une boîte métallique, où de l'eau circule. De cette manière on a une émission fine de la raie de résonance, les conditions optiques sont améliorées; en outre la circulation de l'eau permet de régler la température dans d'assez larges limites. Le tube placé dans l'axe du réflecteur conique, et dans lequel on introduit la substance, est en quartz, et à parois doubles. On remplit de chlore sous pression l'espace entre les deux parois, et la substance est ainsi entourée d'une chemise de chlore qui fait office de filtre. Comme l'ensemble baigne dans l'eau courante, il n'y a aucun danger d'échauffement et donc d'explosion du filtre (un excès de chlore liquide donnerait à 50° une tension de vapeur de 14^{atm}). Avec une épaisseur de filtre de $0^{cm},5$, tout l'ultraviolet jusqu'au voisinage de 2536 est déjà tellement affaibli que même les raies les plus fortes du mercure paraissent, dans le spectre de diffusion, beaucoup plus faibles que les raies Raman, donc n'excitent certainement pas de diffusion secondaire. Nous

([1]) Wood, *Phil. Mag.*, 7, 1929, p. 858.

([2]) Kayser, *Hdb. d. Spekt.*, III.

([3]) O. Oldenberg, *Zeits. f. Phys.*, 29, 1924, p. 328.

([4]) H. Hulubei et Y. Cauchois, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 935.

avons obtenu avec cet arrangement des spectres Raman remarquablement nets sur un fond très pur; nous en donnons deux exemples.

Eau. — Substance très étudiée. L'eau émet des bandes complexes; la position, la finesse et l'intensité des composantes varient avec les conditions d'excitation et de température, ainsi que par la présence de substances dissoutes. Gerlach [1], admettant deux fréquences caractéristiques, explique l'aspect de la bande bleue (4680 Å) d'ailleurs seule commode à étudier, dans le visible, par le recouvrement partiel des émissions dues aux deux raies excitatrices violettes 4047 et 4078. Les chercheurs indiens [2] lui assignent une structure triple. Il est donc de toute importance d'avoir une excitation monochromatique.

Nous l'avons fait dans l'ultraviolet à l'aide du dispositif décrit plus haut. Avec un quart d'heure de pose le spectre de diffusion est déjà bien net et très pur. La bande s'étale sur environ 38 Å; elle apparaît simple, à peu près symétrique, avec un maximum à 2780-2782 Å, et correspondant à une fréquence Raman, moyenne 3420 cm^{-1}. Avec la même eau à la même température (22°) nous avons photographié la bande bleue en employant un filtre au sulfocyanure de cobalt; la bande paraît sur un fond libre de toute émission étrangère; elle est double et son aspect est différent de celui de la bande ultraviolette due à l'excitation unique, ce qui paraît confirmer l'hypothèse de Gerlach. Des études comparatives au microphotomètre le préciseront.

Un faible fond continu très homogène commence à la bande excitée par 2536 et se continue vers les grandes ondes. De plus, on observe un système curieux de six bandes lointaines correspondant aux $\Delta\nu$: 7729; 8243; 8703; 9223; 10151; 11264 cm^{-1}, avec renforcements successifs du fond continu à partir de chacune d'elles. Les deux plus fortes bandes $\Delta\nu = 8243$ et $\Delta\nu = 10151$ correspondent très correctement aux bandes d'absorption infrarouges $1^{\mu},21$ et $0^{\mu},99$.

Alcool éthylique. — Une pose de 1 heure et demie nous a donné un spectre Raman très clair dont les raies correspondent aux $\Delta\nu$ suivants : 506; 880; 1038; 1436; 2741; 2876; 2929; 2980 cm^{-1}. On trouve en outre une bande à $\Delta\nu = 3420$ qui coïncide avec celle de l'eau. A partir de la raie très forte de l'alcool à 2740 Å, on a un spectre continu uniforme s'étendant

---

[1] Gerlach, *Phys. Zeits.*, 31, 1930, p. 695.

[2] I. R. Rao, *Proc. Roy. Soc.*, 130, 1931, p. 489.

vers les grandes ondes. De plus on trouve deux bandes curieuses très lointaines correspondant à $\Delta\nu = 9870$ et $10550\,cm^{-1}$. Nous ne savons encore s'il faut les attribuer à un spectre Raman de l'alcool ou à une fluorescence.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'hydrolyse des solutions de sulfate de zinc à l'aide de l'électrode à quinhydrone.* Note [1] de M. **P. Dupont**, présentée par M. G. Urbain.

L'électrode à hydrogène ne fournissant pas de valeurs stables dans les solutions de SO^4Zn [2] et les données de la littérature sur les potentiels de ces solutions en présence de quinhydrone étant contradictoires, nous avons cherché à déterminer l'allure de l'hydrolyse du sulfate de zinc en fonction de la concentration.

A. Les potentiels des solutions de sulfate de zinc saturées de quinhydrone, déterminés suivant les indications de Biilmann [3], sont stables avec le temps en solution concentrée (de 1 mol/litre à 0,1 mol/litre).

En appliquant les procédés de purification suivants, nous avons obtenu comme pH d'une solution à 1 mol/litre (à 17-18°) :

		pH à 17°-18°.
Solution de sulfate de zinc	pur commercial	2 à 3
Solution de sulfate de zinc	recristallisé 1 fois	4,3
»	recristallisé 2 fois	4,3
»	recristallisé 3 fois	4,4
»	précipité par l'alcool d'une solution saturée	4,5
»	calciné au rouge sombre à poids constant	5,7
»	agitée avec ZnO en poudre	5,6
»	additionnée de baryte jusqu'à pH constant	5,8

Ces résultats classent les solutions en deux groupes : l'un de pH 4,4 environ, l'autre de 5,7 environ. Les dernières solutions contiennent vraisemblablement des sulfates basiques. Un examen à l'ultramicroscope montre en effet que ces solutions ne sont pas optiquement vides.

B. Les déterminations suivantes ont été faites avec un SO^4Zn obtenu

---

(1) Séance du 1er juin 1931.

(2) H. G. Denham, *Z. f. anorg Chemie*, 57, 1908, p. 370.

(3) E. Biilmann, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 41, 1927, p. 218.

par trois recristallisations troublées de la solution saturée à 70° dans l'eau de conductivité.

Le procédé de mesure habituel d'après Biilmann ne donne des valeurs suffisamment stables que pour les solutions concentrées. De plus les résultats varient d'une série à l'autre. Nous avons cherché les causes de ces écarts et les conditions qui permettraient de les éliminer.

1. La présence de CO^2 dans l'atmosphère qui surmonte une solution 0,01 M de SO^4Zn abaisse le pH de 0,35; le barbotage de CO^2 le diminue de 1,6, et par un courant d'air le pH reprend sa valeur initiale.

2. Le passage d'un courant d'*azote* à travers la solution conduit à des valeurs de potentiel stables. Dans les solutions concentrées le potentiel subissait une chute de 20 millivolts au cours des 30 premières minutes pour atteindre une valeur fixe. En solution diluée la chute était plus rapide et plus importante; là encore le potentiel aboutissait à une valeur stable.

3. Le barbotage d'*oxygène* ou d'*hydrogène* conduit aussi à des potentiels stables; la f. e. m. limite dans l'oxygène est plus élevée que dans l'azote (130 millivolts au lieu de 118 en solution 0,01 M). Avec l'hydrogène on arrive sensiblement au même palier qu'avec l'azote.

4. Nous avons donc opéré dans un courant d'azote débarrassé de CO^2 et d'oxygène, en faisant passer le gaz dans la solution pendant 30 minutes

SO^4Zn (mol-gr/litre).	Minutes.	Millivolts.	pH à 17°.
0,5	0	164,9	5,02
»	11	165	»
»	28	165,2	»
0,25	0	144,2	5,32
»	11	145,1	»
»	21	145,6	»
0,1	0	110,8	5,98
»	9	111,2	»
»	25	111,6	»
0,05	0	99,8	6,20
»	15	98,2	»
»	20	98,2	»
0,02	0	87	6,38
»	15	89	»
»	30	90	»
0,01	0	75,5	6,57
»	5	74	»
»	20	74	»

avant l'addition de la quinhydrone. De plus nous avons eu soin d'employer de la *quinhydrone* préparée par combinaison de la quinone et de l'hydroquinone ([1]). Ce n'est qu'à cette condition qu'on obtient des valeurs de potentiel stables dès le début. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-contre.

La courbe pH-log. conc. construite au moyen des valeurs précédentes a la même allure que celle qui représente les résultats obtenus récemment par Kolthoff et Kameda ([2]) avec une électrode à hydrogène spécialement préparée pour les mesures dans les solutions non tamponnées.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur une nouvelle réaction du polonium.* Note de M. **M. Haïssinsky**, présentée par Jean Perrin.

On sait, depuis les recherches de Mme Curie et de Marckwald sur le polonium, que cet élément se rapproche par sa nature chimique tantôt du tellure, son homologue supérieur, tantôt du bismuth, son voisin de gauche dans le système périodique. L'examen des propriétés électrochimiques du Po nous a conduit à étudier une nouvelle réaction que celui-ci partage avec le Bi et qui n'est pas donnée par le Te, savoir avec le pyrogallol.

Nous avons utilisé le dispositif expérimental et la méthode de F. Joliot ([3]) : Nous avons électrolysé une solution nitrique, faiblement acide (0,1-0,5 N), de Po, le potentiel de la cathode ou de l'anode étant maintenu constant pendant un temps suffisamment long pour établir l'allure de l'accroissement de l'ionisation, due au dépôt du Po sur l'électrode, en fonction du temps. Après 30-40 minutes environ, nous avons introduit dans le récipient électrolytique quelques décigrammes de pyrogallol pur, bisublimé. Le dépôt de Po cesse alors presque complètement sur la cathode; l'effet est plus marqué si le potentiel de celle-ci est supérieur à 0v,0 par rapport à une électrode normale du calomel, potentiel qui est favorable à la décharge du cation non réduit de Po, mais qui n'est pas suffisamment négatif pour le dépôt du cation réduit, dont le potentiel critique est + 0v,03 ([4]). Quant

---

([1]) Valeur, *Ann. Chim. et Phys.*, 7e série, **21**, 1900, p. 547. La quinhydrone préparée par l'alun ferrique contient des traces de fer.

([2]) I. M. Kolthoff et T. Kameda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 832. Ce Mémoire contient la bibliographie de la question et la discussion des résultats obtenus par d'autres auteurs.

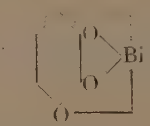
([3]) *Journ. Chim. Phys.*, 27, 1930, p. 119.

([4]) Voir F. Joliot, *loc. cit.* — M. Haïssinsky, *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 1448.

au dépôt anodique, il se dissout assez rapidement par l'effet de l'introduction du réactif. Si l'on prolonge l'expérience on observe un léger dépôt sur les électrodes, lequel, cependant, s'arrête encore par une nouvelle addition de pyrogallol. On sait que celui-ci se détruit par électrolyse en milieu acide, en s'oxydant.

L'arrêt du dépôt est observé également dans un milieu acétique, à condition qu'on interrompe le courant après l'introduction du réactif pendant un temps suffisant pour permettre à la réaction entre le pyrogallol et le Po de se produire. Une interruption temporaire du courant est d'ailleurs également favorable à la réaction dans un milieu nitrique.

Ces faits s'interprètent aisément en admettant que le pyrogallol réduit d'abord le polonium à l'état de Po trivalent (1), lequel donne ensuite un pyrogallate insoluble. Le Po se comporterait dans ce cas comme le Bi^{III} et le Sb^{III}. Le pyrogallate de Bi, préparé pour la première fois par Causse (2), est si peu soluble dans un milieu faiblement acide que, d'après Feigl et Ordelt (3), cette réaction peut servir pour la détermination quantitative du Bi. Ces auteurs attribuent au précipité la formule d'un complexe interne :



La réaction n'étant donc pas ionique, on comprend qu'elle ne se produise pas instantanément, surtout pour de très faibles concentrations, et que sa vitesse dépende de la nature du milieu. On pourrait supposer que le pyrogallol réduit le Po à l'état métallique comme il le fait pour l'Ag, l'Au et le Hg^{I}. Cette hypothèse doit cependant être écartée, non seulement en raison de l'analogie, beaucoup plus probable, du Po avec le Bi et le Sb, mais encore parce qu'alors le Po, une fois précipité, ne devrait plus se déposer, même si l'électrolyse est prolongée indéfiniment, tandis que, comme nous l'avons dit, on observe le contraire.

Le nitrate de tellure ne donne, d'après nos essais, aucun précipité avec le pyrogallol.

La formation d'un pyrogallate de Po insoluble et le rôle du temps dans

---

(1) Voir M. Guillot, *Journ. Chim. Phys.*, 28, 1931, p. 92.

(2) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 9, 1893, p. 705.

(3) *Zeits. f. analyt. Chem.*, 65, 1925, p. 448.

cette réaction nous ont été confirmés par de nombreuses expériences de centrifugation. Nous avons additionné de pyrogallol 4^{cm^3} d'une solution faiblement acide de Po et mis la solution immédiatement, ou après un certain temps, à centrifuger pendant une heure dans un tube de verre tournant à 6000 t/m. Le liquide était alors transvasé dans un autre tube, et la quantité de Po fixée aux parois du prémier était déterminée par dissolution répétée dans l'eau régale chaude et par la mesure de l'activité. Nous avons procédé éventuellement de la même manière pour le second tube et pour un troisième. Quelques résultats de ces expériences sont rapportés ci-après :

Milieu.	Quantité de Po initial (en 10^{-10} gr).	Temps de repos (en heures).	Po centrifugé (en $^0/_0$).
I. Acide nitrique N/10	4,6	–	–
Premier tube	–	0	10,5
Deuxième tube	–	24	81,4
Troisième tube	–	2	6,4
			98,3
II. Acide acétique N/10	4,15	–	–
Premier tube	–	24	35,0
Deuxième tube	–	4	9,7
Troisième tube	–	40	26,0
			70,7
III. Acide acétique N/10	1,25	70	72,6

Ces résultats montrent qu'il faut un certain temps pour la coagulation des grains du précipité formé, et que la réaction se produit d'une manière plus complète, ou plus rapide, dans l'acide nitrique. Remarquons que dans l'acide N/10 pur, la quantité de Po centrifugeable ne dépasse pas 6-7 pour 100 (1).

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation des cyanamides des métaux alcalino-terreux et terreux.* Note de Mlle **Germaine Bernheim**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Ces cyanamides se forment par l'action d'un courant de cyanogène sur l'oxyde correspondant, suivant la formule

$$C^2N^2 + MO \rightarrow CN - N = M + CO.$$

(1) Mlle Chamié et M. Guillot, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 1187.

Le procédé a été mis au point, dans le cas de la cyanamide calcique, par Kadlec-Fleck (*Bull. Soc. chim. Fr.*, 15 août 1920) qui obtient les rendements suivants :

Température.	CN-N Ca pour 100.
575°	78,8
650	82,6
750	88,5
850	94,5
860	94,6
900	94,5

Nous avons utilisé la même réaction pour préparer les cyanamides des métaux voisins du calcium.

Un courant de cyanogène passe sur l'oxyde placé dans une nacelle de porcelaine chauffée au centre d'un four électrique. On utilise un grand excès de gaz afin d'arriver, à chaque température, au corps le plus riche possible en azote cyanamidique.

Voici les résultats obtenus avec les différents métaux :

Sel de baryum : CN–NBa (N pour 100 : 15,82).

Température de réaction.	N pour 100.	CN-N Ba pour 100.
500°	13,18	<83,3 (tr. de cyan.)
625-650°	12,12	76,6
850 900°	**15,2**	**96**

Sel de strontium : CN — NS² (N pour 100 : 21,87).

Température.	N pour 100.	CN NS² pour 100.
650°	1,3	5,9
800	1,35	6,1
850	**14,27**	**65,2**
880 900°	10,7	48,3
1000	1,35	6,1
1025	1,35	6,1

Sel de magnésium : CN — NMg (NMg (N pour 100 : 43,75).

Température.	N pour 100.	CN — NMg pour 100.
700°	27,3	62,4
800-850°	29,56	67,5
900	**35,5**	**81,1**
925	21,5	49,1
1000	12,2	27,9

Sel de zinc : CN — NZn (N pour 100 : 26,66).

Température.	N pour 100.	CN — NZn pour 100.
650°	11,6	43,5
800	21,3	79,8
1000	22,61	84,8
1025-1050°	24	90 (sublim. part.)

Sel de cadmium : CN — NCd (N pour 100 : 18,18).

Température.	N pour 100.	CN — NCd pour 100.
700°	17,08	93
850	(sublimation de l'oxyde)	

Sel de glucinium : CN — NGl (N pour 100 : 57).

Température.	N pour 100.	CN — Ngl pour 100.
450°-500°	12,7	22,3
550	21,4	37,5
650-700°	4,9	8,5
900	2,8	4,9

On obtient donc des cyanamides presque pures dans le cas du baryum, du zinc et du cadmium et il est possible que les rendements puissent même être un peu améliorés dans le cas des autres métaux en traitant de nouveau par le cyanogène les cyanamides broyées.

Presque toujours l'intervalle de température qui assure un rendement maximum est relativement resserré. Ceci est dû à la superposition de deux réactions agissant, l'une dans le sens de la formation des cyanamides, l'autre dans le sens de la destruction du cyanogène, empêchant ainsi la première de se poursuivre. Cette dernière évolution défavorable colore parfois les cyanamides en y laissant du paracyanogène ou du carbone, en particulier avec les sels de baryum et de magnésium; elle contribue donc de deux façons à la baisse de rendement.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle méthode de solubilisation du phosphate tricalcique.* Note de MM. **Pierre Jolibois** et **Georges Chaudron**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

On sait que le phosphate tricalcique naturel ne se prête pas aux besoins agricoles sans avoir subi un certain nombre de transformations. Parmi celles-ci la plus connue consiste à traiter le phosphate par l'acide sulfurique.

Cette méthode présente toutefois quelques inconvénients : d'abord celui d'exiger la préparation d'une matière inutile et quelquefois même nuisible, l'acide sulfurique, ensuite celui d'augmenter la dilution du principe fertilisant dans le produit fabriqué et enfin celui de répandre sur le sol une matière dont l'acidité est souvent nuisible pour le transport et la culture.

Nous avons mis au point une méthode nouvelle qui, tout en n'exigeant que des réactions simples se produisant dès la température ordinaire, fournit de l'acide phosphorique soluble sous une forme qui ne se prête pas aux critiques signalées plus haut.

Le principe de cette méthode consiste à traiter en milieu aqueux à la température ordinaire, par du chlorure de plomb, le phosphate tricalcique naturel. Une petite quantité d'acide chlorhydrique est nécessaire pour donner au bain une légère acidité et pour neutraliser les carbonates naturels.

Dans ces conditions, le phosphate tricalcique se transforme en chlorophosphate de plomb insoluble de formule

$$PbCl^2, 3(P^2O^5 - 3PbO).$$

Les eaux mères contiennent la presque totalité du calcium à l'état de chlorure, et elles atteignent, une fois la réaction terminée, une concentration de 150^g $CaCl^2$ par litre.

Quand l'acidité reste faible, en présence d'un excès léger de chlorure de plomb, la quantité de phosphore contenue dans les eaux mères est minime. On y trouve, en outre, la quantité de chlorure de plomb correspondant à la faible solubilité de ce sel. Il est très facile de récupérer cette faible quantité de plomb au moyen d'un lait de chaux ajouté en proportions calculées, après quoi, on élimine définitivement les eaux mères chargées de chlorure de calcium.

Le chlorophosphate de plomb peut servir de véhicule à l'acide phosphorique grâce à l'insolubilité d'un certain nombre de sels de plomb.

Parmi quelques solutions possibles de la fabrication de phosphates alca-

lins solubles, en se servant de chlorophosphate comme matière intermédiaire, nous avons retenu le processus suivant qui présente un intérêt pratique :

Lorsque l'on traite le chlorophosphate par de l'acide nitrique de différentes dilutions, on obtient une solution de diverses substances en équilibre chimique. Les mesures que nous avons effectuées à la température ambiante nous ont donné, comme composition de la solution, les nombres suivants :

Concentration initiale de l'acide nitrique (en gr/lit)...	687	350	236
NO^3 (en gr/lit)...	145	172	188
P^2O^5 (en gr/lit)...	332	101	59
Pb (en gr/lit)...	13	42	73

Comme on peut le voir, la proportion de plomb va en diminuant dans la solution quand la concentration de l'acide nitrique initial augmente.

On a donc intérêt à traiter le chlorophosphate par de l'acide nitrique assez concentré qui laisse la presque totalité de plomb à l'état de nitrate de plomb insoluble dans ce milieu et qui donne une solution finale contenant jusqu'à 300^g de P^2O^5 par litre.

Le nitrate de plomb isolé est traité par du chlorure de potassium en quantité équivalente; on récupère ainsi la presque totalité du chlorure de plomb qui rentre dans le cycle et l'on obtient du nitrate de potassium. Le reste du plomb se trouve en solution nitrique.

En neutralisant par de l'ammoniaque cette solution, on obtient une petite quantité d'un précipité de phosphate de plomb qu'il est facile de faire revenir en fabrication.

La liqueur filtrée est constituée par une solution de phosphate d'ammonium et de nitrate d'ammonium.

On voit donc que ce procédé, que nous avons étudié dans tous ses détails, permet d'obtenir, sans grande dépense d'énergie et sans disparition de matières premières précieuses, les substances suivantes :

1° Du nitrate de potassium;

2° Un mélange de phosphate d'ammonium et de nitrate d'ammonium.

L'extraction de 1^{kg} d'anhydride P^2O^5 met en jeu les quantités de substances suivantes :

	kg
Phosphate tricalcique du Maroc...	3
Acide chlorhydrique...	0,5
Eau...	50
Chlorure de plomb (rentrant entièrement dans le cycle)...	6
Acide nitrique (densité 1,32)...	6
Ammoniaque (compté en NH^3)...	0,33

Les produits définitifs sont constitués par les engrais composés suivants :

	kg
1° Nitrate de potassium	4
2° Mélange de phosphate d'ammonium	1,6
et de nitrate d'ammonium	0,1

Le cycle que nous venons de décrire est un de ceux qui nous paraissent avantageux et que nous avons déjà réalisé pratiquement avec une quantité importante de matière. Mais il convient surtout de retenir que le chlorophosphate de plomb est un composé facile à préparer à partir du phosphate tricalcique. Grâce à l'insolubilité de certains sels de plomb, il possède une aptitude réactionnelle fort intéressante pour la fabrication des phosphates solubles sans aucune perte de plomb.

CHIMIE MINÉRALE. — *Phosphates du manganèse trivalent et de l'aluminium.* Note de M. **Al. Yakimach**, présentée par M. G. Urbain.

Phosphate de manganèse trivalent et d'ammonium. — Les eaux mères rouges, provenant de la préparation du pyrophosphate ammoniaco-manganique de Barbier [1] $P^2O^7MnNH^4$, laissent déposer des cristaux roses sous forme de lamelles. Le produit, soumis à l'analyse, a donné des chiffres correspondant à la formule brute de $P^2O^8Mn^{\cdot\cdot\cdot}H^2NH^4$.

Analyses. — Mn : trouvé 20,57-20,59 (théorie 20,71); NH^4 : trouvé 6,70-6,74 (théorie 6,81); PO^4H : trouvé 72,46-72,42 (théorie 72,48).

Ce type de sel peut être réalisé avec l'aluminium.

Phosphate d'aluminium et d'ammonium. — On met dans une capsule de platine 20g de $(NO^3)^3Al$ et 10g de PO^4H^3 et l'on chauffe jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses. On ajoute alors de l'acide phosphorique en évitant un grand excès, et l'on continue à chauffer en introduisant le $PO^4H(NH^4)^2$. Après 15 minutes de chauffage on observe une précipitation de cristaux en lamelles régulières qu'on lave abondamment à l'eau chaude et qu'on sèche à 110°. Ce produit est insoluble dans les acides. Il est soluble dans la soude et la potasse caustiques avec décomposition et donne alors les réactions normales de $PO^{4\cdot\cdot\cdot}$ et de $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. Le produit analysé possède la formule brute : $P^2O^8AlH^2NH^4$.

Analyse. — Al : trouvé 11,40-11,39 (théorie 11,42); NH^4 : trouvé

(1) Barbier, *Comptes rendus*, 135, 1902, p. 1109.

7,59-7,56 (théorie 7,61); PO^4H : trouvé 81,19-81,08 (théorie 80,97); H^2O : trouvé 11,50-11,44 (théorie 11,39).

Le produit décrit par Cohen (¹) sous une forme mal définie et auquel il attribue la formule PO^4Al, $PO^4H^2NH^4$ n'a rien de commun avec le corps préparé par nous. De même que Dede (²) et Travers (³) nous ne sommes pas arrivés à le produire selon ses indications.

Par remplacement de NH^4 de notre composé par d'autres métaux nous avons obtenu les phosphates suivants :

Phosphate d'aluminium et de potassium. — La formation, les propriétés et la forme cristalline de ce produit sont les mêmes que celles du précédent. Pour effectuer sa préparation on utilise le PO^4HK^2. Sa formule est : $P^2O^8AlH^2K$.

Analyse. — Al : trouvé 10,38-10,38 (théorie 10,49); K : trouvé 15,03-15,07 (théorie 15,14): PO^4H : trouvé 74,96-74,80 (théorie 74,37); H^2O : trouvé 7,05-7,18 (théorie 6,97).

Nous n'avons pas pu obtenir le sel de sodium analogue. Par contre, nous sommes arrivés à préparer une combinaison de même type avec le calcium.

Phosphate d'aluminium et de calcium. — Les conditions d'obtention de ce composé sont identiques à celles que nous avons décrites pour les deux autres corps, en utilisant pour la préparation PO^4HCa. Les cristaux obtenus ont le même aspect que ceux du sel de K et de NH^4. La formule du produit est : $(P^2O^8AlH^2)^2Ca$.

Analyse. — Al : trouvé 11,01-11,21 (théorie 11,33); Ca : trouvé 8,31-8,35 (théorie 8,38); PO^4H : trouvé 80,97-80,37 (théorie 80,29); H^2O : trouvé 7,60-7,61 (théorie 7,53).

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation et dosage de l'acide borique et de l'alumine. Application aux produits silico-alumineux (verres, émaux).* Note de MM. **Malaprade** et **Schnoutka**, présentée par M. Matignon.

Le dosage acidimétrique classique de l'acide borique, en présence d'acides forts, s'effectue en deux temps :

a. Neutralisation, avec l'héliantine comme indicateur, des acides forts présents, par une solution de base forte (baryte, soude, potasse), exempte de carbonates;

(¹) Cohen, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 29, 1907, p. 720.

(²) L. Dede, *Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.*, 125, 1922, p. 35.

(³) Travers et Mlle Perron, *Annales de Chimie*, 10, 1924, p. 335.

b. Neutralisation de l'acide borique par la même base, en présence d'une quantité suffisante de mannite ou de glycérine, avec la phénolphtaléine comme indicateur, suivant la réaction globale :

$$BO^2H + NaOH \rightarrow BO^2Na + H^2O.$$

Ce dosage est impossible en présence de sels d'aluminium : le virage de l'hélianthine est peu net, et, entre ce virage et celui de la phénolphtaléine, la précipitation de l'alumine absorbe de la base, suivant la réaction :

$$Al^{+++} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)^3.$$

Il est d'ailleurs remarquable que pour une quantité fixe d'alumine, l'erreur absolue commise est d'autant plus faible qu'il y a plus d'acide borique présent dans la solution.

Quoi qu'il en soit, il est nécessaire, pour obtenir un dosage correct de l'acide borique, de le séparer de l'alumine.

Il existe plusieurs méthodes à cet effet, mais toutes sont basées sur la volatilité d'éthers boriques, et sont très longues (1).

Or, si l'on sature à froid d'acide sulfureux une solution sodique d'aluminate de soude, puis qu'on porte à l'ébullition la solution obtenue, il y a départ progressif d'acide sulfureux, et l'alumine précipite *quantitativement*, d'un milieu peu acide, sous forme d'un sulfite basique blanc, de composition mal définie (2); le précipité est dense, se filtre et se lave très rapidement. Nous avons constaté que, lorsque l'acide borique accompagne l'alumine, *il passe intégralement dans la solution filtrée* où il est alors facile de le doser : on acidifie légèrement cette liqueur par de l'acide chlorhydrique et on le fait bouillir jusqu'à élimination complète de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique (ce qui demande environ 20 minutes), en ayant soin de ne pas trop concentrer la solution. Les pertes d'acide borique par entraînement sont négligeables. On dose ensuite l'acide borique acidimétriquement, suivant le mode opératoire indiqué au début de cette Note.

L'alumine, séparée sous forme de sulfite basique, ne peut être pesée directement, il faut redissoudre ce sel dans l'acide chlorhydrique et reprécipiter l'alumine par l'ammoniaque.

La séparation au sulfite de soude s'applique très bien au dosage de l'acide borique dans les émaux et les produits silico-alumineux.

---

(1) Voir Funk et Winter, *Zt. f. anorg. Chem.*, 142, 1925, p. 257.

(2) A. Travers et Schnoutka, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 285.

On attaque l'émail par la potasse fondue, on reprend par un peu d'eau, on sépare par filtration les oxydes insolubles de fer, de manganèse, éventuellement de cobalt et le peu de silico-aluminate qui s'est formé. On sature la liqueur filtrée par l'acide sulfureux et l'on poursuit le dosage comme précédemment. La silice précipite avec l'alumine.

Une précipitation complète de la silice n'est d'ailleurs pas nécessaire, car sa présence n'a pas d'influence sur le titrage de l'acide mannoborique par la potasse.

Ce mode opératoire est applicable à des produits silico-alumineux renfermant des proportions *quelconques* d'alumine et de silice.

Un Mémoire détaillé, renfermant les résultats expérimentaux, paraîtra dans un autre Recueil.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *La rétrogradation des eaux de Javel.* Note de MM. **André Kling** et **René Schmutz**, présentée par M. Matignon.

Sous l'influence de la lumière solaire, directe ou diffuse, du temps et de l'élévation de température, les eaux de Javel sont sujettes à subir un phénomène de rétrogradation qui provoque un abaissement plus ou moins rapide de leur degré chlorométrique.

La rétrogradation s'opère suivant deux processus différents :

Le premier a pour résultat la décomposition de l'hypochlorite en chlorure et oxygène :

$$NaOCl = NaCl + O.$$

Cette réaction ne s'effectue, avec une vitesse notable, qu'en milieu concentré, c'est-à-dire avec des eaux dont le degré chlorométrique est supérieur à 20.

La seconde réaction résulte d'une transformation de l'hypochlorite en chlorate et chlorure :

$$3\,NaOCl = NaClO^3 + 2\,NaCl,$$

cette dernière est la seule qui, pratiquement, prend naissance dans les solutions d'hypochlorite dont le degré chlorométrique est inférieur à 12; c'est-à-dire dans les eaux de Javel pour lesquelles les règlements administratifs exigent, avec juste raison d'ailleurs, que la vente ne puisse s'effectuer qu'avec l'indication sur les étiquettes du degré chlorométrique.

Dans la pratique il arrive que, sous l'influence de la lumière, surtout

pendant la saison estivale, les eaux de Javel, entreposées dans des locaux très éclairés, perdent rapidement leur chlore actif. Il est donc nécessaire qu'un expert chargé de rechercher si une eau de Javel a été ou non fraudée, puisse reconnaître, parmi celles dont le degré chlorométrique a été trouvé inférieur à 12 degrés, lesquelles ont été réellement fraudées par addition d'eau, ou, au contraire, celles pour lesquelles la perte de chlore actif a été provoquée par un phénomène de rétrogradation consécutif à un emmagasinage prolongé.

A cet effet nous estimons qu'il doit être procédé sur l'eau de Javel, non seulement à la détermination du degré chlorométrique habituel, par la méthode à l'arsénite de soude avec retour à l'iode, mais encore à l'évaluation d'un degré chlorométrique calculé d'après la quantité de chlore mis en liberté sous l'influence de l'acide chlorhydrique, chlore dégagé à la fois par l'hypochlorite et le chlorate présents dans l'eau,

$$NaOCl + 2HCl = NaCl + H^2O + Cl^2,$$
$$NaClO^3 + 6HCl = NaCl + 3H^2O + 3Cl^2.$$

Ce degré, que nous appellerons degré chlorométrique en milieu chlorhydrique est, pour les eaux de Javel possédant un titre inférieur à 12 degrés, toujours voisin du degré chlorométrique initial.

A titre indicatif nous mentionnerons les deux essais suivants qui ont porté sur un intervalle de 7 mois (de novembre à juin). Les flacons contenant les échantillons étaient placés à l'abri de l'action directe de la lumière, dans une salle bien éclairée. Les titrages ont été effectués à partir d'une eau de Javel concentrée, fabriquée une quinzaine de jours avant le début de nos essais et ayant, par conséquent, déjà subi un commencement de rétrogradation.

	Eau de Javel concentrée.		Même échantillon dilué au quart.	
	Degré chloro-métrique.	Degré chlorométrique en milieu chlorhydrique.	Degré chloro-métrique.	Degré chlorométrique en milieu chlorhydrique.
Début des essais (novembre)...	46,6	53	11,6	13,2
Après 1 mois (décembre)......	36,6	49,8	11,0	13,2
Après 2 mois (janvier)........	30,0	49,0	10,9	13,2
Après 3 mois (février)........	25,8	47,6	10,8	13,2
Après 4 mois (mars)..........	22,4	45,5	10,5	13,2
Après 5 mois (avril)..........	17,3	43,5	9,7	13,1
Après 6 mois (mai)..........	13,6	40,9	8,9	13,0
Après 7 mois (juin)..........	10,9	38,5	8,5	12,7

Pour la détermination du degré chlorométrique en milieu chlorhydrique, le mode opératoire est le suivant :

On utilise un ballon de verre de 200^{cm^3}, à bouchon rodé, muni d'un entonnoir à robinet et d'un réfrigérant ascendant. Ce dernier est réuni à sa partie supérieure à un barboteur à trois boules contenant 10^{cm^3} d'une solution aqueuse de KI à 10 pour 100. Un flacon aspirateur, rempli d'eau, est attelé à l'extrémité de ce barboteur et permet, par absorption, de faire passer un courant d'air lent dans l'appareil. Dans le ballon on verse 10^{cm^3} d'eau de Javel, diluée au vingtième, ou au cinquième, suivant la concentration. Par l'entonnoir à robinet on fait couler 30^{cm^3} de HCl à 30 pour 100 et on fait bouillir un quart d'heure en maintenant le courant d'air. Le chlore résultant de la réaction déplace l'iode de l'iodure, ce dernier est dosé avec l'hyposulfite N/10.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Procédé de séparation des crésols et propriétés du méta-crésol pur.* Note de M. **Georges Darzens**, présentée par M. Béhal.

Les données que l'on trouve dans la littérature chimique sur le méta-crésol sont peu concordantes, ce qui fait supposer que ce phénol, malgré son importance, n'a jamais été obtenu à l'état de pureté. C'est ainsi que la plupart des traités donnent, d'après Städel, le point de fusion de $+3°$ à $+4°$, alors que dans un brevet on trouve indiqué $+11°$ ([1]). Ces remarques m'ont amené à reprendre la séparation des crésols et la préparation du méta-crésol pur, afin d'en déterminer les principales constantes.

J'ai, à cet effet, repris l'étude d'un procédé de séparation des crésols que j'avais établi pendant la guerre, et qui se trouve décrit dans un brevet en date du 11 juillet 1916 ([2]), mais dont la partie scientifique n'a jamais été publiée. Ce procédé repose sur la propriété singulière que possède d'une part le méta-crésol de donner une combinaison complexe avec l'acétate de soude anhydre, et d'autre part sur la propriété du para-crésol de donner de même des complexes avec l'acide oxalique anhydre.

H. Byk ([3]) avait déjà entrevu la combinaison complexe des crésols avec

---

([1]) Städel, *Berichte d. chem. Ges.*, 18, 1885, p. 3443; F. Hoffmann-La Roche, Brevet français 439643 du 13 avril 1912.

([2]) G. Darzens, Brevet français 493452 du 11 juillet 1916 et Brevet anglais 107961.

([3]) Dr Heinrich Byk, Brevet allemand 100418 du 11 janvier 1898.

l'acétate de soude, mais il n'avait pas établi lequel des crésols donne un composé stable. J'ai au contraire trouvé que seul le méta-crésol est susceptible de donner un complexe stable vis-à-vis des solvants organiques des crésols, et j'en ai établi la composition qui est représentée par la formule

$$5(CH^3-CO^2Na),\quad 2C^6H^4\begin{cases}OH\ (1)\\ CH^3\ (3)\end{cases}$$

De même Rutgers ([1]) avait signalé la combinaison de l'acide oxalique avec le para-crésol, mais il pensait qu'il s'agissait de la formation d'éthers avec élimination d'eau, aussi conseillait-il de faire cette réaction à 100°. J'ai au contraire trouvé qu'il s'agit de produits d'addition répondant aux formules

$$\begin{array}{l}CO-OH\\ |\\ C\begin{cases}O-C^6H^4-CH^3\\ OH\\ OH\end{cases}\end{array}\quad\text{et}\quad\begin{array}{l}C\begin{cases}OH\\ OH\\ O-C^6H^4-CH^3\end{cases}\\ |\\ C\begin{cases}O-C^6H^4-CH^3\\ OH\\ OH\end{cases}\end{array}$$

qui correspondent à la combinaison d'une molécule d'acide oxalique anhydre avec une ou deux molécules de phénol sans élimination d'eau. Ces composés se forment à basse température pour se dissocier plus ou moins à 100°, surtout en présence des solvants organiques des crésols.

La matière première est comme dans tous les procédés d'obtention des crésols, le mélange de méta et para-crésol obtenu par rectification fractionnée des crésols extraits des goudrons de houille. Ce mélange, dénommé 60-40, renferme, d'après Raschig, environ 60 pour 100 de méta-crésol et 40 pour 100 de para-crésol; il donne en effet, par nitration, selon l'épreuve classique de cet auteur, environ 105 pour 100 de trinitrométa-crésol, ce qui correspond bien à 60 pour 100 de méta-crésol si l'on admet, avec Raschig, que le méta-crésol donne, dans ces conditions, 174 pour 100 de dérivé trinitré.

Pour en extraire le méta-crésol, on dilue ce mélange dans un solvant organique anhydre (benzène, toluène, essence, solvants chlorés, etc.), puis on y ajoute la quantité voulue d'acétate de soude anhydre en poudre fine. Le complexe ne tarde pas à se former à froid sous l'action d'une bonne agitation, et il suffit de l'essorer, de le laver avec le solvant, puis de le décomposer par l'eau qui dissout l'acétate de soude, et libère le méta-crésol. La même opération faite avec l'acide oxalique anhydre donne le para-crésol. Ces deux extractions peuvent d'ailleurs se faire successivement, et dans un ordre quelconque.

([1]) Firma Rud Rutgers, Brevet allemand 137584 du 23 novembre 1901 et Brevet français 317519 du 3 janvier 1902.

Bien exécuté, ce procédé donne de suite du méta-crésol avec un point de fusion de 6° à 8°, donnant à l'épreuve Raschig 172 à 174 pour 100 de trinitrométa-crésol. Ce méta-crésol est dans un état de pureté suffisant pour la plupart des usages, mais il n'est pas absolument pur, car par cristallisation fractionnée son point de fusion s'élève jusqu'à 11°,8. Cette dernière opération, assez facile en grand, n'est pas aisée au laboratoire où il est alors plus commode de benzoyler le produit par l'action du chlorure de benzoyle. Le dérivé benzoylé cristallise facilement dans l'alcool et présente de suite le point de fusion de 54° indiqué par MM. Béhal et Choay [1], mais par de nouvelles cristallisations ce point de fusion s'élève jusqu'à 56°. Ainsi purifié, il donne aisément, par saponification, le métal-crésol pur fondant à 11°,8.

Le succès de cette méthode de séparation des crésols repose sur ce fait qu'elle met en œuvre une affinité assez faible pour être comparable à la différence d'affinité des crésols à séparer alors que la plupart des réactifs chimiques à forte affinité réagissent également avec les divers crésols, et ne permettent pas une séparation.

De plus le procédé est économique, l'acétate de soude ou l'acide oxalique pouvant être régénérés.

L'acétate de potasse donne également un complexe avec le méta-crésol, mais il ne convient pas, la combinaison étant hygroscopique et difficile à laver. Les acétates des autres métaux ne donnent pas de combinaison.

Le méta-crésol pur présente les constantes physiques suivantes : $F = 11°,8$; $E_{17} = 98°$; $E_{752} = 200°,5$ (corrigé) ; $D^{0}_{4} = 1,0501$; $D^{22}_{4} = 1,039$; $n^{22°}_{D} = 1,5352$. Réfraction moléculaire pour la raie D du sodium $= 32,62$.

Le dérivé benzoylé fond à 56° et le dérivé acétylé à + 12°.

Soumis à l'épreuve Raschig de nitration, le méta-crésol pur donne 184 pour 100 de dérivé trinitré et je me suis assuré, en soumettant à cette épreuve des mélanges de méta et de para-crésol, que ce taux de nitration se maintient toujours par rapport au méta-crésol contenu.

Il en résulte que le dosage du méta-crésol par l'épreuve Raschig, en admettant le taux de 174 pour 100 comme le propose cet auteur, donne une valeur beaucoup trop forte, et qu'un crésol à 174 pour 100 de nitration, au lieu d'être à 100 pour 100 comme on l'admet actuellement, n'est, en réalité, qu'à $174/18,4 = 94,5$ pour 100.

C'est ce méta-crésol qui est obtenu directement par le procédé à l'acétate.

---

[1] Béhal et Choay, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 11, 1894, p. 603.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le camphocarbonate d'argent. Organosols chimiques d'argent.* Note de M. **Picon**, présentée par M. Béhal.

Le camphocarbonate d'argent a déjà été préparé par Baubigny en 1870, mais cet auteur n'indiqua qu'une seule propriété de ce corps, sa faible solubilité dans l'eau. Ce sel s'obtient facilement par double décomposition entre des solutions aqueuses de camphocarbonate de sodium et d'azotate d'argent. Le précipité formé est blanc, nettement cristallisé en prismes très allongés; après dessiccation dans le vide en présence d'anhydride phosphorique il devient légèrement jaune et correspond exactement au sel neutre $C^{11}H^{15}O^3Ag$.

Ce composé est très peu soluble dans les dissolvants organiques usuels sauf pour la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone avec lesquels il donne des solutions concentrées mais instables. Le liquide benzénique, en particulier, fournit, en quelques heures, une cristallisation presque complète qui conduit à un nouveau sel représentant la forme stable insoluble dans la benzine et le sulfure de carbone.

Ce nouveau produit cristallise en prismes mal définis, à peine colorés en jaune. L'action du vide de la trompe à mercure en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif et refroidi par de l'air liquide ne peut éliminer totalement la benzine qu'il contient. Lorsqu'il est à poids constant, il renferme encore 5,5 pour 100 de dissolvant. Ce dérivé n'est soluble que dans le chloroforme ($54^g,35$ par litre).

La solution obtenue avec ce dernier dissolvant permet, après élimination du chloroforme par distillation, de reproduire une forme voisine du composé instable isolé lors de la préparation par double décomposition. Elle en diffère cependant par le fait qu'on ne peut chasser totalement le chloroforme même par l'action combinée du vide et du charbon actif. Le produit, amené à poids constant, renferme encore 4 pour 100 du dissolvant; mais il a nettement repris ses propriétés de solubilité temporaire, en particulier dans la benzine (125^g par litre).

L'étude de ce sel montre en outre qu'il se colore très facilement et d'une façon très intense lors des diverses manipulations qu'on peut lui faire subir à l'état de solution. Un examen ultramicroscopique permet de constater qu'il se forme alors un colloïde. La nature de celui-ci peut être déterminée en traitant les solutions colorées par l'ammoniaque ou les acides azotique et sulfurique dilués au dixième. Ces réactifs fournissent en effet un précipité

noir d'argent à l'état métallique qui correspond à la précipitation du colloïde alors que le camphocarbonate neutre donne une solution argentique.

Cette transformation du camphocarbonate d'argent s'effectue lentement, mais on peut l'accélérer au moyen d'un courant d'hydrogène. Toutefois la proportion d'argent à l'état de colloïde ne dépasse jamais 43 pour 100 de la quantité totale du métal.

Cependant, et conformément à une remarque qui a déjà été faite par Erlach et Pauli en 1924, à propos des hydrosols d'argent, l'emploi d'hydrogène impur, contenant en particulier du soufre, permet de transformer sensiblement la totalité du métal à l'état colloïdal. On peut encore utiliser de l'hydrogène pur mais employer comme sel celui qui provient de l'évaporation d'une solution sulfocarbonique. Environ 5 pour 100 de ce dernier dissolvant ne peut être éliminé, et cette impureté soufrée permet alors de transformer à l'état colloïdal plus de 90 pour 100 du métal.

Ces diverses expériences permettent d'émettre l'hypothèse que la substance colloïdale qui se forme n'est pas, en réalité, de l'argent à l'état métallique, mais une combinaison riche en métal contenant toujours une petite quantité d'oxygène ou de soufre.

La fixation d'oxygène paraît d'autant plus certaine que, pendant sa dessiccation dans le vide en présence d'anhydride phosphorique, le sel neutre se colore toujours faiblement et finit par prendre du poids. Il ne peut alors fixer que de l'oxygène.

Nous n'avons étudié que le produit exempt de soufre contenant donc comme impureté près de 60 pour 100 de sel neutre. C'est un solide brun rouge, le plus souvent en paillettes, fournissant avec tous les dissolvants organiques usuels des organosols en solutions sirupeuses extrêmement concentrées.

Nous n'avons pu réaliser aucune expérience de dialyse et d'ultrafiltration car les membranes en parchemin ou en collodion huileux ou dénitré acquièrent simultanément leur perméabilité pour la benzine et pour le colloïde.

Le charbon actif pulvérisé adsorbe complètement la partie colloïdale en même temps, du reste, qu'une portion du sel neutre.

Au point de vue chimique nous avons constaté l'action négative de certains réducteurs tels que le formol ou l'aldéhyde benzoïque, des rayons X durs et de la chaleur à l'ébullition, soit sur les solutions du sel neutre, soit sur celles du colloïde.

L'eau oxygénée ajoutée à une solution benzénique du colloïde ne se

décompose pas rapidement. Cependant le liquide se décolore presque totalement en quelques heures; il y a oxydation du colloïde et le sel neutre se forme à nouveau.

Nous n'avons pu déterminer si la formation d'un colloïde par action d'un courant d'hydrogène sur la solution d'un sel d'argent était un phénomène général, faute de produits solubles dans les liquides organiques.

Avec les solutions dans l'alcool méthylique, on constate cependant que le nitrate d'argent se réduit et donne directement le métal sans passer par l'état colloïdal; par contre le cacodylate d'argent se transforme assez rapidement en présence d'hydrogène et fournit une solution où le métal existe à l'état colloïdal dans une proportion dépassant 95 pour 100.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la cyclohexanedione 1, 2 ou dihydropyrocatéchine.* Note de M. E. Urion, présentée par M. Matignon.

Cette α-dicétone a été isolée parmi les produits de décomposition du divinylglycol par le cuivre réduit. Le rendement atteint 20 pour 100 si l'on maintient la température au voisinage de 280°. C'est un solide blanc à saveur très sucrée et arrière-goût amer. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme, très peu dans l'éther de pétrole. Dissous dans l'éther ordinaire et précipité par addition de deux volumes d'éther de pétrole, il fond à 104°,5. Par cristallisation dans l'eau, il donne naissance à de gros cristaux transparents en forme de table, qui fondent à 78-79°: c'est un hydrate à $2H^2O$ qui, exposé à l'air, abandonne peu à peu son eau de cristallisation, les cristaux deviennent alors opaques et fondent de nouveau à 104°,5. Enfin cette dicétone se sublime dans le vide, à 97° sous 10^{mm}.

La formule brute $C^6H^8O^2$ a été vérifiée par une cryoscopie acétique et une combustion.

La cyclohexanedione précipite à froid le nitrate d'argent ammoniacal et à chaud la liqueur de Fehling.

L'existence des deux fonctions cétones dans la molécule se met en évidence par quelques composés cristallisés : une dioxime, solide blanc qui après recristallisation dans l'eau fond à 148-149°; une diphénylhydrazone qui s'obtient à partir de la solution alcoolique, sous forme d'un feutrage de petites aiguilles jaunes (F = 143°); enfin une semicarbazone, remarquable par son insolubilité dans les solvants habituels, et fondant vers 280°.

La position en α des deux fonctions cétones résulte de la formation d'une

quinoxaline fondant à 73-73°,5 et obtenue en faisant bouillir une solution aqueuse de cyclohexanedione, de chlorhydrate d'orthophénylènediamine et de carbonate de soude.

Ce corps, qui présente les réactions des α-dicétones, se comporte également comme un énol et, en solution, on doit se trouver en présence de l'équilibre

```
            CH²                          CH
   CH²              CO          CH²              C—OH
                           ⇌
   CH²              CO          CH²              C—OH
            CH²                          CH
```

Orthocyclohexanedione. Dihydropyrocatéchine.

La solution aqueuse colore, en effet, en violet rouge le chlorure ferrique; son acidité est faible; elle est sans action sur le tournesol. On peut cependant en faire un dérivé sodé; la cyclohexanedione, dissoute dans l'éther anhydre, attaque le sodium en dégageant de l'hydrogène et l'énolate précipite; un dosage de sodium lui attribue la constitution $C^6H^6O^2Na^2$, $2C^6H^8O^2$.

D'autre part la solution chloroformique décolore instantanément le brome sans dégagement d'acide bromhydrique et absorbe une molécule de brome pour une molécule de dicétone. Par évaporation du solvant, on obtient un dibromure parfaitement stable, fondant à 153-154° et dont la composition, $C^6H^8O^2Br^2$, a été établie par dosage de brome et cryoscopie. Ce bromure est plus acide que la dicétone elle-même, il se dissout sans altération dans une solution de potasse, d'où il ne peut plus être extrait à l'éther qu'après acidulation. Traité par la poudre de zinc, en solution alcoolique, il redonne la dicétone initiale.

Enfin l'existence de groupements oxhydriles dans la molécule est nettement établie par l'action de l'isocyanate de phényle. Cependant, qu'on opère à froid avec un solvant ou à l'ébullition de l'isocyanate, on obtient toujours une monophényluréthane, fondant à 135°.

Cette dicétone, non signalée dans la littérature, semblait être inconnue jusqu'à ce jour. Les procédés, qui permettent de préparer ses isomères méta et para, échouent, en effet, lorsqu'on les applique au composé ortho. Elle s'est cependant révélée identique à un solide qu'ont isolé récemment MM. Dupont et Lussaud dans les produits de distillation du bois (1). Cette

(1) *Annales de l'Office national des combustibles liquides*, **3**, 1929, p. 467.

identité a été constatée par des points de fusion de mélanges sur le corps lui-même et l'osazone qui en dérive.

La formation de cette dicétone dans la décomposition du divinylglycol s'expliquerait de façon assez simple. J'ai montré [1] que ce glycol s'isomérisait en aldéhyde adipique. Celui-ci subirait ensuite une cyclisation par réaction des deux fonctions aldéhydes l'une sur l'autre

$$\begin{matrix} CH^2-CH^2-CHO \\ | \\ CH^2-CH^2-CHO \end{matrix} \rightarrow \text{cycle } (CH^2, CO, CHOH, CH^2, CH^2, CH^2)$$

suivie d'une déshydrogénation de la fonction alcool, provoquée par le cuivre.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les combinaisons bisulfitiques naphtaléniques. Action anormale du bisulfite de sodium sur certains dérivés de l'acide β-oxynaphtoïque.* Note de MM. **Robert Lantz** et **Georges Mingasson**, présentée par M. Matignon.

On connaît depuis les travaux de Schmidt [2] et de Böniger [3] la réaction remarquable du bisulfite de soude sur le nitroso-β-naphtol (I) qui fournit l'acide amino-1-naphtol-2-sulfonique-4 (II). Cette réaction donne un produit intermédiaire, le dérivé bisulfitique du nitroso-β-naphtol, connu dans l'industrie sous le nom de naphtine S.

(Formules : I. naphtalène substitué NO, OH ; II. naphtalène substitué NH², OH, SO³H ; III. naphtalène substitué NO, OH, COOH.)

I. II. III.

Une recherche d'ordre industriel nous a amené à nous occuper de l'acide nitroso-1-naphtol-2-carboxylique-3 (III), obtenu d'après Kostanecki [4].

(1) *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 1512.
(2) *J. f. prakt. Chem.*, 44, 1891, p. 521.
(3) *D. ch. Ges.*, 27, 1894, p. 23.
(4) *D. ch. Ges.*, 26, 1893, p. 2898.

En faisant réagir le bisulfite de soude, puis l'acide sur ce produit, nous n'avons pas obtenu l'acide amino-1-naphtol-2-carboxy-3-sulfonique-4 que nous attendions, mais l'acide amino-1-naphtol-2-sulfonique-4 (II). Cette facile élimination du groupe carboxyle nous a d'autant plus surpris que Kostanecki a montré qu'il « est si fortement attaché à ce produit, qu'il est difficile de le séparer sans produire une destruction plus profonde du dérivé du β-naphtol que l'on obtient » (*loc. cit.*).

Nous avons repris l'expérience en purifiant soigneusement notre produit de départ afin d'éliminer les produits non carboxylés qui auraient pu préexister. Les résultats précédents ont été confirmés.

Nous nous sommes alors demandé si l'élimination du groupe carboxyle se produisait au moment de la formation de la combinaison bisulfitique intermédiaire, ou seulement ensuite dans la transformation en acide sulfonique. Dans le premier cas l'action du bisulfite doit donner lieu à un dégagement d'acide carbonique et à la production d'une combinaison bisulfitique non carboxylée. C'est bien ce que nos expériences nous ont permis de constater.

On connaît la similitude qui existe entre les dérivés nitrosés et les dérivés azoïques et, en particulier l'analogie de leurs combinaisons bisulfitiques [1]. Nous avons été ainsi conduits à rechercher si la réaction précédente se produisait également lorsqu'on faisait réagir le bisulfite de soude sur un azoïque de l'acide β-oxynaphtoïque, par exemple le produit de copulation avec l'aniline diazotée (IV); l'expérience nous a montré qu'il se produisait une combinaison bisulfitique bien cristallisée, qui, traitée par la soude diluée, donnait non pas l'azoïque primitif, mais son produit décarboxylé : l'orange insoluble (V). Le groupe COOH a donc été éliminé comme dans le cas précédent

N = N – C^6H^5
OH
COOH
IV.

N = N – C^6H^5
OH
V.

Ces expériences montrent que le β-naphtol, carboxylé en 3, dont la position 1 est substituée par un groupe nitroso ou azoïque, ne peut pas donner de combinaison bisulfitique sans qu'il y ait élimination du groupe 3 carboxylique.

---

(1) Woroshtzow et Bogdanow, *D. ch. Ges.*, 62, 1929, p. 72.

Ce résultat est analogue à celui obtenu par Schmidt [1], qui a obtenu l'acide amino-1-naphtol-2-sulfonique-4 par l'action du bisulfite de sodium sur le nitroso-1-chloro-3-naphtol-2. Dans ce cas encore le substituant en position 3 a été éliminé. Au contraire nous avons constaté que le dérivé nitrosé de l'anilide de l'acide béta-oxynaphtoïque (nitroso-naphtol AS) donne un dérivé bisulfitique qui conserve son groupe en position 3 et que l'action des acides ou des alcalis scinde en des quantités équimoléculaires de dérivé nitrosé initial et d'acide sulfureux. Sa composition résulte de ce fait. Ce produit est d'ailleurs différent de celui obtenu par Battegay, Langjahr et Rettig [2], qui possède la même composition. Ce dernier ne semble pas avoir la constitution des dérivés bisulfitiques des nitrosonaphtols, car il ne redonne pas de dérivé nitrosé par l'action de la soude caustique.

L'élimination du groupe substituant en position 3 par le bisulfite se produit aussi sur des dérivés du béta-naphtol, dont la position 1 est libre. Bucherer [3] l'a constaté sur l'acide béta-oxynaphtoïque et Marschalk [4] sur le chloro-3-naphtol-2; dans ce dernier cas il se fixe un SO^3H en position 4.

Ces faits confirment l'analogie, déjà signalée par Woroshtzow [5], qui existe dans la réaction du bisulfite sur les dérivés du naphtol non substitués en position 1, ou substitués par un groupe nitroso ou arylazo. On peut admettre que ces différents corps réagissent sous la forme quinonique, généralement admise pour le nitroso-béta-naphtol (béta-naphtoquinone oxime) et proposée par Möhlau [6] pour l'acide béta-oxynaphtoïque, et par différents auteurs pour les azoïques du béta-naphtol et le béta-naphtol luimême [5]. On peut aussi conclure de ces expériences que la position 3 est généralement intéressée dans la formation des dérivés bisulfitiques, ce que les différentes formules qui ont été proposées pour ces corps ne montrent pas.

---

(1) *Loc. cit.*

(2) *Ch. et Ind.*, 1, 1924, p. 453.

(3) *J. f. prakt. Ch.*, 71, 1905, p. 445.

(4) *Bull. Soc. ch.*, 45, 1929, p. 651.

(5) Woroshtzow, *Ann. de Chimie*, 9e série, 62, 1916, p. 72; *D. ch. Ges.*, 62, 1929, p. 60; *Zent. Bl.*, 11, 1916, p. 256.

(6) *D. ch. Ges.*, 28, 1895, p. 3100.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude dans la série du sulfure de diphénylène.* Note de M. Ch. Courtot et Chaix, présentée par M. Delépine.

L'ouverture du cycle médian de certaines molécules telles que fluorène, phénanthrène, sulfure de diphénylène, donne naissance à des dérivés diphényliques, d'où l'intérêt croissant des dérivés du diphényle, qui servent ainsi de points de repère; pour l'établissement de la constitution de ces molécules et de leurs dérivés [1].

En particulier Weissgerber et Kruber [2] ont obtenu le 2-hydroxydiphényle par fusion alcaline de la diphénylènesulfone, et cette méthode a permis à ces chimistes d'établir la constitution de la diphénylènesulfone, corps connu depuis longtemps par les belles recherches de Graebe, mais de constitution jusqu'alors incertaine.

Il est possible, en prenant de grandes précautions, d'obtenir dans cette fusion alcaline, le terme intermédiaire, l'acide diphényle-2-sulfonique. Et en généralisant, on obtient des acides diphényle-2-sulfoniques substitués à partir de diphénylènesulfones elles-mêmes substituées: puis, par ablation du groupe sulfonique par les méthodes classiques, on arrive à des dérivés substitués du diphényle.

Nous ferons connaître, dans la présente Note, les résultats obtenus d'une part avec la diphénylènesulfone et d'autre part avec la dibromodiphénylènesulfone de bromuration directe du sulfure de diphénylène, suivie d'oxydation [3].

I. *Fusion alcaline de la diphénylènesulfone.* — Dans un creuset de nickel, plongé dans un bain d'alliage chauffé électriquement, ce qui permet de régler facilement la température, détail important, nous plaçons 60^g de soude caustique, 12^g d'eau et nous portons la température à 180-200°; nous introduisons par portions 30^g de diphénylènesulfone et nous élevons progressivement la température jusqu'à 250°. Après *une ou deux minutes*, nous coulons la masse fondue sur une plaque de porcelaine. Nous reprenons par le minimum d'eau chaude puis nous filtrons. Au refroidissement, il se dépose un corps blanc grisâtre qui est le diphényle-2-sulfonate de sodium. Nous le purifions par une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude. Il se présente alors en petites paillettes parfaitement incolores, solubles dans l'eau froide, beaucoup

---

(1) Voir Ch. Courtot et Chang Chao Lin, *Bull. Soc. chim.*, 49, 1931 (*sous presse*).

(2) *Ber. d. chem. Ges.*, 53, 1920, p. 1566.

(3) Dans un autre Recueil, nous reviendrons sur les différentes méthodes d'oxydation du sulfure de diphénylène.

plus solubles à chaud, peu solubles dans une solution sodique, même diluée et dans une solution de ClNa. Nous avons caractérisé cet acide par son sulfochlorure et par sa sulfamide. Le sulfochlorure, préparé à la manière habituelle, cristallise dans l'éther de pétrole. Il fond à 103°.

La sulfamide se prépare en chauffant, en tube scellé, à 120°, le sulfochlorure avec un excès d'ammoniaque à 22 pour 100. Après essorage de la solution ammoniacale, et recristallisation de la sulfamide dans le toluène, nous obtenons un produit incolore, fusible à 120°,5.

II. *Fusion alcaline de la dibromodiphénylènesulfone.* — Le dispositif de chauffe est le même que dans l'opération précédente. A 10g de soude caustique, auxquels nous ajoutons 2g d'eau, nous incorporons, à la température de 180°, 4g de dibromodiphénylènesulfone, puis nous portons pendant quelques minutes à 205-213°, en ayant soin de ne pas dépasser 215°. La masse jaunit et ne doit jamais dépasser une teinte jaune clair.

Nous reprenons par un peu d'eau en ayant soin de refroidir extérieurement par un mélange glace-sel. Le produit, transvasé dans un bécher, est acidifié par de l'acide chlorhydrique. Nous essorons; sur le filtre nous avons de la dibromodiphénylènesulfone non attaquée, du dibromodiphénylemonosulfonate de sodium et du chlorure de sodium.

On reprend ce précipité par de l'eau bouillante, on filtre et le filtrat est additionné d'une solution saturée de ClNa, le dibromodiphénylesulfonate de sodium, précipite en cristaux blancs, souillés d'un peu de chlorure de sodium; mais sa grande solubilité dans l'alcool nous permet de le séparer facilement de l'halogènare alcalin.

Le dibromodiphénylesulfonate de sodium cristallise avec de l'alcool, ce dernier s'élimine par chauffage à 110° et le produit donne alors des chiffres très corrects à l'analyse. Le sulfochlorure a été préparé régulièrement; il est très soluble dans le benzène, mais cristallise bien de la ligroïne 70-80°. Il fond à 93°,5-94°,5. La sulfamide se prépare comme la précédente, mais elle est trop soluble dans le toluène et le benzène pour y être avantageusement recristallisée. Au contraire dans un mélange de 4 parties de benzène pour une d'éther de pétrole, nous obtenons un produit incolore, fusible à 151-152°.

III. *Passage de l'acide dibromodiphénylesulfonique ou dibromodiphényle.* — Nous chauffons pendant 24 heures en tube scellé, à 200-210°, 3g de dibromodiphénylesulfonate de sodium avec 10cm³ d'acide brombydrique concentré; il se sépare une masse huileuse noirâtre. La purification se fait par alcalinisation, puis extraction au benzène. Par concentration du benzène, il se dépose une huile qui se concrète lentement. Par recristallisation dans l'alcool, on obtient des cristaux bien formés, fusibles à 52°,5-53°.

En adoptant pour les dérivés précédemment décrits du sulfure de diphénylène la formule que nous en avons donnée avec M. Pomonis, nous aurions dû obtenir du 4-4' de bromodiphényle (f. 164°).

La formule proposée alors est donc à rejeter. Il convenait d'identifier le dibromodiphényle obtenu dans la présente opération et pour ce faire, nous l'avons soumise à une amination par NH^3 sous pression. Nous obtenons le

3-3′-diaminodiphényle de Witt, de formule certaine. Nous l'avons caractérisé par son dérivé acétylé et benzoylé. Les atomes de brome ne sont donc pas en para de la liaison diphénylique, mais soit en ortho, soit en para de l'atome de soufre. Notre expérimentation continue pour fixer d'une façon plus précise la formule de ce corps et nous reprendrons la démonstration de constitution des dérivés nitrés et sulfonés de ce groupe.

MINÉRALOGIE. — *Les gisements de serpentines et de chromites au Togo.* Note de M. N. **Kouriatchy**.

L'un des buts de notre mission au Togo, territoire sous mandat de la France, était d'étudier en détail l'ancienne pénéplaine gneissique qui s'étend au Nord du parallèle de Tsévié jusqu'à Sokodé; elle se prolonge à l'Est au Dahomey, et est limitée à l'Ouest par la chaîne de montagnes du Togo, formée de roches métamorphiques postérieures aux gneiss : schistes argileux ou micacés, micaschistes, quartzites à oligiste ou micacés, plissés dans une direction N 10° à 40°E. Le pendage est faible, et dirigé tantôt vers l'Est, tantôt vers l'Ouest. La surface de la pénéplaine gneissique est à peu près plane; elle s'élève peu à peu vers le Nord jusqu'à 450m d'altitude aux environs de Sokodé. Dans sa partie ouest se dressent des massifs isolés.

La majeure partie de cette pénéplaine est constituée par des ortho- et paragneiss, alcalins, calco-alcalins, souvent à amphibole et, dans un cas particulier, à scapolite, plissés dans la même direction que les couches des monts du Togo. Ces gneiss renferment des intrusions de microdiorites, et sont associés à des calcaires cristallins à zoïzite, épidote et grenat. Çà et là on observe des venues granitiques et pegmatitiques.

Dans cette formation cristallophyllienne, en partant de la montagne Agou, nous avons observé, dans une direction NNE-SSW, des intrusions de péridotites, de gabbros et de norites. La transformation progressive de ces roches en schistes cristallins a fourni une riche série d'éclogites, d'orthoamphibolites et d'orthopyroxénites, feldspathiques ou non, grenatifères ou non, de grenatites, d'épidotites et de serpentine.

A 30km au Sud-Ouest du premier gisement signalé au mont Djeti (1)

(1) Dr Koert, *Ueber ein Chromeisenstein-Vorkommen im Atakpamebezirk* (*Amtsbl. f. d. Schutzgebiet. Togo*, 1908, p. 244). — H. Arsandaux, *Sur la chromite de mont Djeti. Cercle d'Atakpamé* (*Togo*) (*Bull. Soc. franç. de Min.*, 48, 1925, p. 70).

et à 35-40^{km} à l'Ouest de la station du chemin de fer de Khra, et à l'Ouest de la rivière Kpéto (voir la carte de Sprigadé), un gisement de serpentine constitue la montagne Ahito (dont le sommet est à 350^{m} d'altitude au-dessus de la plaine); à la base, du côté ouest de la montagne, sur la rive gauche du premier ruisseau, on trouve une grande quantité de blocs de chromite, dont les dimensions moyennes varient de 10^{cm} à 20^{cm} de diamètre. Certains blocs du sommet de Ahito, atteignent 0$^{m^3}$,5.

D'autres gisements de serpentine se rencontrent à Moliendo, Adakpé, Aukpométo (Cercle de Palimé), et Goudéwé (Cercle d'Atakpamé), ils se présentent partout avec les mêmes caractères essentiels; celui de Goudéwé contient de la chromite. Ces serpentines percent un complexe gneissique renfermant des orthoamphibolites, des grenatites à épidotes, et des schistes à clinoclore.

L'orthoamphibolite, à clinozoïzite, de l'Ouest de la montagne Ahito, est une roche holomélanocrate, grenue formée de cristaux de hornblende et de clinozoïzite à structure granoblastique.

L'analyse chimique (93), faite par M. Raoult, nous conduit aux paramètres suivants : III.4(5).4'.(4)5.['2.'4.1(2).2']. En bordure des massifs de serpentine le gabbro se transforme fréquemment en éclogite (Moliendo). Cette roche subit à son tour un changement de structure et de composition. En général par augmentation de la quantité de grenats elle passe insensiblement à une grenatite (Ahito), où l'augite et l'amphibole disparaissent et sont remplacées par un mélange de chlorite (ripidolite) et d'épidote. L'épidote forme des cristaux de dimensions variées, distribués irrégulièrement entre les cristaux de grenat, ou présentent une association curieuse avec ce minéral.

Au milieu des chloritoschistes, dans le ravin à l'Ouest du mont Ahito, la serpentine se présente sous forme d'une couche très redressée, et plus à l'Ouest encore elle recouvre des surfaces importantes.

Ces serpentines sont massives ou schisteuses, de couleur vert bleuâtre à vert jaunâtre, altérées en surface; elles sont constituées par de l'antigorite, et renferment de l'amphibole secondaire. Des filonnets de xylotile la traversent, et l'on remarque dans la masse des cavités microscopiques à forme rhomboédrique, remplies par un minéral du groupe de l'antigorite (pseudomorphose de cristaux de giobertite), provenant eux-mêmes de la destruction de l'olivine.

Ces serpentines présentent tantôt la structure maillée avec des grains d'olivine résiduels, tantôt les structures fenestrée, enchevêtrée. J'ai pu

suivre au microscope la transformation progressive de ces structures originelles de serpentiue en une serpentine translucide plus pure constituée uniquement par de l'antigorite lamellaire. Cette transformation se produit sous l'influence d'actions mécaniques.

L'altération de la serpentine en surface se manifeste par la présence de talc, de cristaux d'actinote et de blocs de quartz jaunâtre renfermant des restes d'amphibole, de talc, et des produits ferrugineux.

La chromite, résultat de ségrégation du magma péridotitique, est grenue, de couleur brune ou noire moirée, à l'éclat métallique, et associée à une chlorite verte ou rose violette (kotchubéite) [1]; elle forme des couches minces ou des filonnets dans la masse du minerai. L'examen microscopique des plaques minces permet de distinguer deux variétés de chromite : l'une à gros éléments, translucide au centre, brun rouge, noire opaque sur les bords, l'autre à petits éléments tous noir opaque. Il est possible que le changement de couleur soit dû à l'enrichissement en oxyde ferrique de la chromite originelle.

93. Orthoamphibolite à clinozoïzite, à l'Ouest du mont Ahito et à sa base.
75. Chromite (minerai tout venant); rive gauche du ruisseau près du mont Ahito.
77. Chromite du sommet du mont Ahito; après séparation de la gangue.
77. A. Chromite non séparée de sa gangue. Sommet du mont Ahito.
105. Chromite purifiée de Goudéwé (cercle d'Atakpamé).
29. Serpentine. Ayagbé (cercle d'Atakpamé).

	93.	75.	77.	77 A.	105.	29.
SiO^2	39,36	0,74	2,92	5,54	3,64	39,08
Al^2O^3	16,38	21,10	16,04	17,15	24,61	2,10
Fe^2O^3	3,86	3,77	4,52	7,28	4,92	6,21
Cr^2O^3	0,05	47,62	49,88	44,66	39,14	0,29
FeO	10,61	10,05	10,99	7,37	10,63	2,99
MnO	0,19	traces	0,04	0,05	traces	0,12
MgO	12,36	15,95	14,70	16,19	15,03	37,23
CaO	11,08	0,26	0,22	0,56	0,62	néant
Na^2O	1,71	traces	traces	traces	traces	0,06
K^2O	0,30	»	»	traces	traces	0,11
TiO^2	1,42	0,16	0,41	0,39	0,44	0,09
P^2O^5	0,08	néant	néant	néant	néant	néant
H^2O +	2,18	0,29	0,66	1,50	1,37	11,87
H^2O —	0,17	0,23	0,17	néant	néant	0,12
	100,03 [2]	100,17	100,55	100,69	100,40	100,31 [3]

---

[1] J. Orcel, *Comptes rendus*, **180**, 1925, p. 836.
[2] Cl 0,06; SO^3 0,22.
[3] NiO 0,04.

Le calcul moléculaire des résultats de l'analyse (n° 77), en faisant abstraction de la silice, de la chaux et de l'oxyde de manganèse, conduit à la formule suivante : $(Cr, Al, Fe)^2O^3, (Mg, Fe)O$.

Les résultats des analyses des roches et des minerais, faites par M. Raoult, sont présentés dans le tableau ci-dessus :

Nous avons découvert en outre, dans la formation des schistes et quartzites des monts du Togo, un gisement de serpentine près d'Ayagbe (cercle d'Atakpamé), dont on trouvera l'analyse sous le n° 105.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur l'équilibre hémo-rachidien des bicarbonates.* Note de M. **Paul Cristol**, présentée par M. A. Desgrez.

E. Derrien a montré en 1917 qu'une substance dialysable existant dans le sang a dans le liquide céphalo-rachidien une concentration (Cr) proportionnelle à sa concentration dans le sang (S), et inversement proportionnelle à la racine carrée de sa concentration isotonique (I). Cette loi peut être exprimée par l'équation $Cr = K\frac{S}{\sqrt{I}}$, dans laquelle $K = 3,6$. E. Derrien et ses élèves ont prouvé que cette loi régit la répartition hémo-rachidienne de nombreuses substances, électrolytes ou non-électrolytes. En ce qui concerne les bicarbonates (exprimés en centimètres cubes de CO^2 libérables par le vide et un acide fort suivant la technique du dosage de la réserve alcaline selon D. D. van Slyke), nous avons observé les faits suivants :

1° Le calcul de l'équilibre hémo-rachidien de CO^2 montre que si les bicarbonates obéissent à la loi de Derrien, le rapport $\frac{CO^2Cr}{CO^2S}$ doit être égal à l'unité. C'est d'ailleurs la valeur que l'on trouve chez les sujets à liquide céphalo-rachidien normal, c'est-à-dire ne contenant pas d'acétone et n'ayant pas de réaction leucocytaire appréciable à la cellule de Nageotte.

Diagnostics.	$CO^2Cr.$	$CO^2S.$	$\frac{CO^2Cr}{CO^2S}$
Adénome prostatique	46,5	48,1	0,96
»	49,9	49,9	1,00
Fistule urétrale	44,1	44,1	1,00
Psychasthénie	49,8	50,3	0,98
Hoquet	42,4	41,4	1,02

2° Lorsqu'il existe de l'acide acétylacétique dans le sang dans le cas de

céto-acidose, le rapport $\frac{CO^2Cr}{CO^2S}$ est toujours inférieur à l'unité et s'abaisse d'autant plus qu'il y a davantage d'acide acétylacétique dans le sang et par suite d'acétone dans le liquide céphalo-rachidien. En effet, comme nous l'avons montré [1] l'acide acétylacétique qui se trouve dans le sang est décarboxylé par la technique de dosage de la réserve alcaline D. D. van Slyke. D'autre part l'acide acétylacétique ne passe pas (dans la plupart des cas tout au moins) dans le liquide céphalo-rachidien, où nous n'avons trouvé, comme la plupart des auteurs, que de l'acétone [2]. Voici quelques exemples dans lesquels l'acétone n'a pu être appréciée que par l'intensité de la réaction de Frommer-Emilewicz, la quantité de liquide étant insuffisante pour le dosage :

Diagnostics.	Liquide céphalo-rachidien. CO².	Liquide céphalo-rachidien. Acétone.	Sang. CO².	$\frac{CO^2Cr}{CO^2S}$
Coma diabétique	56,0	++++	86,2	0,64
Diabète grave	32,3	+	35,2	0,91
Tabes	61,1	+++	68,7	0,88
Épilepsie	51,6	++	58,4	0,88

3° Le rapport $\frac{CO^2Cr}{CO^2S}$ est d'autant plus abaissé qu'il y a glycolyse dans le liquide céphalo-rachidien, que cette glycolyse ait une origine microbienne ou une origine leucocytaire décelable dans ce cas pour la numération des leucocytes à la cellule de Nageotte. Il se fait ainsi, dans le liquide céphalo-rachidien, une véritable acidose locale, comme le montrent les quelques cas que nous rapportons ici parmi bien d'autres :

Diagnostics.	Liquide céphalo-rachidien. CO².	Liquide céphalo-rachidien. Éléments par mm³.	Sang. CO².	$\frac{CO^2Cr}{CO^2S}$
Méningite puriforme aseptique	33,1	100	38,8	0,85
Méningite à entérocoques	40,9	plus de 400	49,4	0,82
Méningite à méning. A	34,9	innombrables	54,0	0,64
Syphilis nerveuse	51,6	3,6	54,6	0,94
Méningite tuberculeuse	39,1	100	51,6	0,75
Méningite à pneumocoques	25,5	innombrables	48,7	0,52

Ainsi donc, si, dans les cas normaux, le rapport $\frac{CO^2Cr}{CO^2S}$ oscille autour du

(1) P. Cristol, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1451-1452.

(2) W. Mestrezat, *Le liquide céphalo-rachidien normal et pathologique* (Maloine, Paris, 1912).

chiffre théorique, il existe au moins deux causes d'abaissement du rapport qui s'expliquent facilement, l'une par l'élévation artificielle de la réserve alcaline du sang produite par la décarboxylation des acétylacétates dans la méthode de D. D. van Slyke, l'autre par une acidose locale due à la décomposition des bicarbonates du liquide céphalo-rachidien par l'acide lactique engendré au cours de la glycolyse microbienne ou leucocytaire.

BIOLOGIE PHYSICOCHIMIQUE. — *Sur l'hypothèse du rayonnement mitogénétique agissant sur la multiplication des bactéries.* Note de Mlle **Choucroun**, présentée par M. Jean Perrin.

Pour expliquer certaines actions influençant à distance divers développements cellulaires, plusieurs savants ont supposé que certaines sortes de cellules en voie de division, ou même simplement certaines oxydations produites en dehors de tout milieu vivant, émettent une radiation mitogénétique capable d'agir sur le développement ou la mitose des cellules, radiation pouvant n'être qu'un ultraviolet *excessivement* peu intense.

Dans le cas particulier de l'action exercée à distance par une émulsion de *Bacterium tumefaciens* sur le développement de l'œuf d'oursin [1], j'ai pu montrer, après avoir contribué à établir la réalité des phénomènes [2], que les faits observés ne pouvaient pas s'expliquer par un rayonnement ni plus généralement par une action *au travers* des parois des récipients qui contenaient les œufs. Il m'a suffi en effet de boucher convenablement les récipients sans même être obligée de les sceller, pour que l'action cessât de se produire alors qu'elle continuait de s'exercer dans les récipients non bouchés exposés cependant, grâce à un montage rigoureusement symétrique, à la *même action* que les récipients bouchés.

Les faits observés semblaient ne plus pouvoir s'expliquer que par l'apport de quelque chose de matériel, qui, émané de la culture, arrivait probablement en suivant la paroi des récipients dans le milieu où se développent les œufs. Et, de fait, ayant exposé au *Bacterium tumefaciens* des capsules contenant seulement de l'eau de mer, j'avais pu constater que des œufs placés ensuite dans cette eau de mer, soustraite alors à l'influence de la

(1) J. Magrou et Mme Magrou, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 905, et 186, 1928, p. 802.

(2) J. Magrou, Mme Magrou et Mlle Choucroun, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 733.

culture, s'y développaient de façon anormale comme les œufs exposés directement au *B. tumefaciens*.

L'eau de mer exposée avait donc été modifiée par une action qui, ne s'étant pas produite dans l'eau de mer des flacons bouchés, ne pouvait s'être exercée par une action au travers des parois. On ne pouvait au reste penser à une vapeur diffusant par l'air *jusque* dans le milieu où se trouvent les œufs, car le développement était parfaitement normal dans les lots témoins placés dans le voisinage immédiat des lots exposés; mais l'action pouvait se propager en suivant la paroi de quartz des récipients, à la façon dont un film monomoléculaire court le long d'une surface.

J'ai récemment étudié un autre groupe de faits également attribués à un rayonnement mitogénétique. Il s'agit d'influences, découvertes par S. B. Sewertzova (¹), exercées à distance sur la vitesse de multiplication des bactéries et en particulier de l'action exercée par une culture fraîche de levures (*Nadsonia*) sur la vitesse de multiplication du *B. mesentericus*.

L'expérience était faite par l'auteur de la manière suivante :

Une boîte de verre ayant pour fond une lame de quartz est séparée par une cloison verticale de verre en deux compartiments. Dans l'un des compartiments le fond de quartz reste à découvert, dans l'autre il est recouvert d'une feuille de plomb. Des quantités égales d'une même suspension bactérienne sont placées dans chacun des deux compartiments. Le tout est alors posé sur une petite boîte de Petri contenant la culture fraîche de levure.

Au bout d'un temps d'exposition qui a varié de 2 heures à 3 heures 30 l'expérience est arrêtée; la numération des bactéries de chacun des compartiments, faite au moyen de méthodes bactériologiques, a montré que dans le compartiment à fond de quartz les bactéries se multiplient plus rapidement que dans le compartiment à fond de quartz doublé de plomb.

L'auteur attribue cette dissymétrie de développement au rayonnement mitogénétique qui agit dans le compartiment à fond de quartz en activant la division cellulaire et qui n'agit pas dans l'autre compartiment à cause de la présence de la feuille de plomb, qui serait imperméable à ce rayonnement. Les différences observées sont en moyenne de l'ordre de 30 pour 100 de la prolifération la plus faible.

La dissymétrie observée dans le développement des bactéries, qu'on explique dans l'hypothèse du rayonnement mitogénétique par l'opacité de

(¹) *Annales de l'Institut Pasteur*, 46, 1931, III. p. 337.

la feuille de plomb, m'a semblé pouvoir s'expliquer tout aussi bien, dans l'hypothèse d'un cheminement matériel, par la dissymétrie des surfaces, quartz d'un côté plomb de l'autre. Dans ce cas, on devait, en rétablissant la symétrie des surfaces, supprimer la dissymétrie des développements.

C'est bien ce que j'ai observé : j'ai remplacé la boîte à 2 compartiments par 2 capsules identiques en quartz placés sur le couvercle perforé d'une boîte de Petri au-dessus de la même culture. *J'ai alors retrouvé les faits décrits.* Mais enfermant la feuille de plomb entre 2 lames de quartz, alors, *je n'ai plus observé aucune dissymétrie de développement entre les compartiments à double lame de quartz et ceux à double lame de quartz enfermant une feuille de plomb*, soit que dans ces compartiments l'action à distance se soit manifestée, soit que le développement dans ces compartiments ait été le même que dans les récipients témoins.

Ma double lame de quartz a été réalisée de deux manières différentes; d'une part le récipient à fond de quartz doublé ou non de plomb était posé sur une lame de quartz recouvrant la culture : alors le développement symétrique dans les deux capsules était le même que dans les récipients témoins; d'autre part la seconde lame de quartz doublée ou non de plomb par sa face inférieure était posée avec joint de paraffine sur le fond de la capsule. Le développement était encore symétrique, mais cette fois l'action mitogénétique se retrouvait, probablement parce que la complication de la surface offerte au cheminement redevenait la même.

Ainsi l'action mitogénétique exercée ne peut pas être expliquée par un rayonnement qui aurait la propriété bien singulière de ne traverser une feuille de plomb que lorsqu'elle se trouve enfermée entre deux lames de quartz, et de ne plus traverser deux lames de quartz superposées si elles n'adhèrent pas parfaitement l'une à l'autre et aux parois du récipient.

Il semble au contraire que les influences observées puissent être dues à une action matérielle qui se propagerait seulement le long de certaines parois.

La richesse en bactéries des émulsions des divers récipients a été déterminée de façon simple, objective et rapide, par des mesures néphélométriques, grâce aux cellules photoélectriques sensibles et d'un emploi remarquablement commode mises au point récemment par Pierre Auger.

La souche de *Nadsonia* m'a été donnée par M. Guilliermond, celle du *Bacterium mesentericum* par MM. Legroux et Urbain.

Toutes les expériences ont comporté comme contrôles des lots rigoureusement symétriques des lots exposés, et, en plus, un certain nombre de lots permettant de déterminer la valeur moyenne de la richesse en bactéries de

l'émulsion avant l'expérience, ainsi que la valeur moyenne de la prolifération normale des bactéries pendant la durée de l'expérience, à la température (25°) de l'étuve.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Étude de certaines modifications humorales survenues au cours de l'anaplasmose marginale bovine expérimentale.* Note de M. **Édouard Ducloux** et Mlle **Georgette Cordier**, présentée par M. A. Desgrez.

Nous avions déjà signalé ([1]) les variations de la cholestérinémie, de la bilirubinémie, de la résistance globulaire, etc. survenues au cours de l'anaplasmose marginale bovine expérimentale.

Nos recherches, poursuivies dans le même ordre d'idées, portent aujourd'hui sur les changements du taux de la glycémie et de l'azotémie des animaux atteints de cette même anaplasmose.

Dans la détermination du sucre sanguin nous avons adopté le procédé de défécation du sang au réactif de Patein et effectué le dosage d'après la méthode classique à la liqueur de Fehling.

L'azotémie a été établie à l'aide de l'uréomètre d'Yvon et l'hypobromite de soude, la précipitation des protéines du sérum était faite par l'acide trichloracétique et l'urée dosée comparativement avec une solution titrée de ce même corps.

Le virus sang qui nous a servi dans nos transmissions expérimentales d'anaplasmose était prélevé tantôt durant l'incubation à des dates différentes de celle-ci, tantôt durant la crise parasitaire, tantôt en période de prémunition, quelquefois un an après l'accès aigu.

D'une manière générale, ce virus a toujours provoqué, chez nos bovins d'expérience, une anaplasmose marginale, à réaction parasitaire nette, décelable au microscope, mais tandis que l'affection évoluait chez les uns sans symptômes cliniques caractérisés, elle revêtait chez les autres une forme grave souvent inquiétante (anémie, sang hémolysé, ralentissement des sécrétions digestives, d'où inrumination, constipation, etc.). Il est intéressant de constater que les variations de l'azotémie ont coïncidé avec l'état de gravité et que l'hyperazotémie dont s'est accompagnée la crise aiguë a toujours été considérée comme un pronostic fâcheux. Le taux de la glycémie

([1]) *Comptes rendus*, **191**, 1930, p. 344.

a oscillé dans des limites plus étroites que celui de l'azotémie, tout en accusant cependant des modifications susceptibles d'être interprétées à l'égal d'un symptôme.

Vingt bovins ont fait l'objet de ces recherches; nous rapportons ici six de nos observations :

Première observation. — Génisse n° 89, n'a jamais présenté de signes cliniques caractérisés.

Dates.	État du sang.	Glycémie.	Azotémie.
6 déc. 1930.	Absence de parasites	567	263,125
9 janv. 1931.	2 à 3 parasites pour 1000 gl.	567	210,5
12 »	100 à 110 »	702	231,55
13 »	140 à 150 »	801	263,125
14 »	200 »	711	263,125
15 »	150 à 160 »	747	263,125
16 »	80 à 90, début de réaction sanguine	666	263,125
19 »	Disparition presque totale des parasites, est rapidement entrée en convalescence	610	263,125

Nota. — La glycémie est exprimée en milligrammes de sucre par litre de sérum, et l'azotémie en milligrammes d'urée par litre de sérum.

Deuxième observation. — Génisse n° 85, n'a jamais cessé d'avoir des fonctions digestives normales, mais a présenté des signes d'anémie et de l'hyperthermie au moment où la crise parasitaire s'est manifestée.

Dates.	État du sang.	Glycémie.	Azotémie.
17 janv. 1931.	8 à 9 parasites pour 1000 gl.	621	263,125
20 »	100 à 120 »	702	315,75
23 »	250 à 280 »	751	210,15
24 »	250 à 280, début de réaction sanguine	702	263,125
27 »	Réaction sanguine marquée	711	263,125
28 »	»	750	263,125
29 »	Amélioration du sang	598	315,75
30 »	Amélioration du sang, est rapidement entrée en convalescence	579	263,125

Troisième observation. — Génisse n° 93, a présenté un ralentissement des fonctions digestives, les 18 et 19 décembre, au moment de la crise parasitaire qui s'est accompagnée en outre d'hyperthermie et d'anémie.

Dates.	État du sang.	Glycémie.	Azotémie.
6 déc. 1930.	Absence de parasites........................	589	263,125
15 »	1 à 2 parasites pour 1000................	-	263,125
17 »	50 à 60 »	681	368
18 »	100 à 110 »	-	421
19 »	150 à 180 »	859	947,25
20 »	200 à 250, début de réaction sanguine........	864	263,125
23 »	Grosse réaction sanguine (les parasites sont peu nombreux)........................	612	263,125
24 »	Le sang s'améliore........................	750	263,125
31 »	Sang presque normal........................	748	210,5

Les trois observations suivantes se rapportent à trois sujets chez lesquels l'anaplasmose s'est stigmatisée par une crise parasitaire et thermique marquée avec symptômes cliniques graves : anémie prononcée, arrêt de la rumination, constipation opiniâtre, inappétence, sang décoloré, hémophilie, etc. Par ordre, ce sont les bovins n[os] 92, 79 et 84 qui, après une convalescence assez longue, ont guéri.

Première observation.

Dates.	État du sang.	Glycémie.	Azotémie.
6 déc. 1930.	Absence de parasites........................	601	263,125
15 »	»		263,125
17 »	20 à 25 parasites pour 1000................	666	421
18 »	50 à 60 »	-	631,5
19 »	150 à 200 »	823	368
20 »	300 à 400 »	1000	421
22 »	300 à 400, début de réaction................	756	736
24 »	180 pour 1000, réaction................	666	842
29 »	Diminution nette, le sang s'améliore.........	693	263,125
31 »	Amélioration................................	679	210,5

Deuxième observation.

Dates.	État du sang.	Glycémie.	Azotémie.
15 janv. 1931.	30 à 40 parasites pour 1000................	693	263,125
17 »	80 à 100 »	684	231,55
20 »	150 à 180 »	621	294,70
23 »	300 à 320 »	656	947,25
24 »	350 à 400, réaction sanguine................	684	1631,37
26 »	300, très grosse réaction sanguine............	594	2315,5
28 »	Les parasites diminuent, grosse réaction.....	540	1631,37
29 »	Tendance à une légère amélioration..........	661	1578,75
30 »	L'amélioration se précise..................	621	1263

Troisième observation.

Dates.	État du sang.	Glycémie.	Azotémie.
22 janv. 1931.	Nombreux parasites	688	263,125
23 »	250 à 280 parasites pour 1000	711	1420,087
26 »	350 parasites pour 1000, début de réact. sang.	666	1736,625
28 »	180, très grosse réaction	656	1578,75
29 »	120 »	450	1789
31 »	Diminution des parasites et de la réaction	684	1052,25

D'une manière générale dans l'anaplasmose qui se traduit par une simple crise parasitaire, les variations de l'azotémie et de la glycémie sont peu marquées. Lorsque l'affection s'accompagne de symptômes alarmants, le taux de l'azotémie s'élève de façon appréciable; quant à la glycémie, elle s'élève légèrement au moment où débute le parasitisme du sang, pour descendre assez souvent au-dessous de la normale, en pleine période d'état.

BACTÉRIOLOGIE. — *Mécanisme de l'action antiseptique de l'acide lactique pour le* Bacterium coli. Note (¹) de M. **Denis Bach**, présentée par M. Béhal.

Il est aujourd'hui classique d'admettre que la toxicité des acides organiques pour les microorganismes n'est pas due seulement aux ions H qu'ils mettent en liberté par leur dissociation, mais aussi et surtout au reste de la molécule non ionisée. L'observation en a été faite pour de nombreux germes et pour un grand nombre d'acides. Cependant le fait ne peut être établi avec précision et notamment on ne peut aboutir à des données numériques qu'en utilisant la méthode générale que j'ai indiquée autrefois (²) et qui consiste essentiellement à faire varier dans le milieu et la concentration des ions H et celle de l'acide étudié. On démontre ainsi que, dans les milieux contenant des quantités très variables de l'acide, c'est la même dose d'acide non ionisé qui provoque l'arrêt de la culture.

Le *Bacterium coli*, souche de l'Institut Pasteur, a été cultivé sur le milieu suivant : *Peptone Chassaing* 10^g, *Glucose* 10^g, *Phosphate bipotassique* $2^g,32$, *Eau distillée* 1000^{cm^3}. Le PO^4K^2H est particulièrement destiné, à la concentration N/25, à stabiliser le milieu dans la zone pH 6 - pH 7 où l'effet

(¹) Séance du 26 mai 1931.

(²) D. Bach, *Comptes rendus*, 179, 1925, p. 179.

tampon de l'acide lactique ne s'exerce pas. Sur un tel milieu, le *B. coli* se développe jusqu'à pH 4,45, valeur qui concorde d'ailleurs avec celles données par divers auteurs.

Si l'acide lactique ne devait son pouvoir antibiotique qu'aux ions H qu'il met en liberté, on observerait la même limite de développement, quelle que soit la quantité d'acide lactique ajoutée au milieu. Il n'en est rien. Si le milieu précédent est additionné de quantités croissantes d'acide lactique de façon à obtenir finalement les concentrations suivantes : N/100, N/63, N/40 etc. (voir le tableau) et que chacun de ces milieux soit ajusté à divers pH, nous voyons les limites de développement de la bactérie sur ces divers milieux s'établir respectivement à pH 4,46, 4,56, 4,70, 4,80, etc. Enfin sur le milieu normal en acide lactique, la culture est impossible quel que soit le pH initial. Ces résultats démontrent bien qu'il y a, se superposant à celle des ions H, une autre action toxique qui ne peut être due qu'à la fraction de l'acide à l'état moléculaire.

Or nous pouvons en connaître la concentration dans chaque cas en calculant d'abord la valeur du reste de dissociation q, à l'aide de la formule de Michaelis : $q = \frac{10^{-pH}}{K + 10^{-pH}}$, où K représente la valeur de la constante de dissociation de l'acide, ici $1,38 \times 10^{-4}$. Cette valeur de q, représentant en somme le pourcentage de l'acide total resté à l'état moléculaire, réglé par le pH du milieu, on peut, en fonction de la concentration millésimale de l'acide total, en déduire la concentration millésimale de même acide non ionisé, ou C_m.

Concentrations	molaires	N/100.	N/63.	N/40.	N/25.	N/16.	N/10.	N/6,3.	N/4.	N/2,5.	N/1,6.
	millésimales	0,90.	1,43.	2,25.	3,6.	5,62.	9.	14,3.	22,5.	36.	56,20.
pH limite	culture —	4,41	4,53	4,67	4,75	4,87	5,10	5,26	5,66	5,83	6,17
	culture +	4,52	4,60	4,74	4,85	4,93	5,18	5,43	5,72	5,95	6,31
	moyenne	4,46	4,56	4,70	4,80	4,90	5,14	5,35	5,69	5,89	6,24
este de dissociation q		19,94	16,54	12,65	10,32	8,00	5,00	3,18	1,46	0,94	0,44
n ‰		0,179	0,236	0,285	,371	0,469	0,450	0,450	0,327	0,337	0,233

La courbe représentative (pH en abscisses, C_m en ordonnées) présenterait une portion ascendante, de pH = 4,4 à pH = 4,9, une portion horizontale, de pH = 4,90 à pH = 5,35, et une portion descendante. Nous n'avons à retenir pour le phénomène qui nous occupe que la partie horizontale. En effet, si le *Bacterium coli* peut végéter, dans un milieu favorable, de pH = 4,4 à pH = 8, son optimum est en réalité localisé dans la zone pH = 5, pH = 7. Par suite, dans toute la première région : pH = 4 à

pH = 4,90, l'action inhibitrice des ions H s'ajoute à celle de la molécule lactique. Au delà de pH = 5,5 la chute de la courbe, dans la zone de l'optimum pH, révèle l'action d'un autre facteur de toxicité. Nous arrivons en effet à des milieux renfermant 36 et 56^g d'acide lactique par litre. Il n'est pas interdit de supposer que l'ion lactate, à de telles concentrations, exerce à son tour une action inhibitrice. Enfin l'existence d'nne constante de dissociation, pour des solutions aussi concentrées, n'est pas certaine, ce qui entoure rend incertains les résultats.

En tout cas, on peut, par cette méthode déterminer expérimentalement la valeur infertilisante de la molécule lactique et de celle des acides faibles en général. Mais si son application donne des résultats réguliers et cohérents chez les espèces largement indifférentes à la réaction du milieu (moisissures par exemple), il n'en est pas de même des organismes plus exigeants à cet égard. L'action des deux facteurs interfère largement et il peut arriver que ce n'est que dans une zone très étroite que l'action de la molécule non ionisée s'exerce seule. Il est même à prévoir qu'avec les espèces sténoioniques, comme la plupart des bactéries pathogènes, il sera presque impossible d'évaluer séparément l'action de la molécule non ionisée.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Le virus de la fièvre boutonneuse est héréditaire chez la tique* Rhipicephalus sanguineus. Note (¹) de MM. **Georges Blanc** et **J. Caminopetros**, présentée par M. Roux.

Les observations de Olmer et de Pieri, les expériences de Durand Conseil, Brumpt, Joyeux, Pieri et les nôtres ont montré que l'agent transmetteur de la fièvre exanthématique était la tique du chien *Rhipicephalus sanguineus*. Il reste à expliquer la conservation du virus dans la nature en dehors de l'homme et sa localisation assez particulière. En France, sur le littoral méditerranéen, les médecins ont montré qu'il peut y avoir, à côté d'une localité infectée, une autre qui ne l'est point. En Grèce, nous avons constaté des faits comparables et quelques-uns, assez remarquables. Nous trouvons par exemple, que les tiques (²) provenant de Volo sont toujours

---

(¹) Séance du 15 juin 1931.

(²) Par tique nous désignons toujours *R. sanguineus*.

infectées, celles du Pirée le sont quelquefois, celles d'Athènes et de la Canée (Crète) ne le sont pas.

Enfin nous avons trouvé dans la petite île de Délos, à peu près inhabitée, sur l'un des trois à quatre chiens qui vivent dans l'île, des tiques infectées.

Si c'est un vertébré qui joue le rôle de réservoir de virus, il est certainement d'une espèee banale pour se rencontrer en des régions aussi dissemblables que Marseille, Volo et Délos, et il faut supposer que ce doit être probablement le chien ou peut-être le rat ou le lapin domestique. Mais il est étonnant alors que ces animaux, également communs à Athènes ou à la Canée, ne soient pas porteurs de virus dans ces localités. Ces faits épidémiologiques nous ont conduit à penser que les vertébrés domestiques ne devaient pas jouer un rôle prépondérant dans la conservation localisée du virus. Des expériences, déjà nombreuses, et qui feront l'objet d'un autre travail, nous ont, de plus, montré que ces animaux domestiques ne sont pas ou sont peu sensibles au virus de la fièvre boutonneuse et sont incapables de donner l'infection massive des tiques que l'on rencontre en certaines régions.

Nous avons supposé que, plus probablement, c'était la tique elle-même qui constituait le réservoir de virus le plus constant et le plus important et que, nécessairement, pour jouer ce rôle, elle devait transmettre l'infection de l'adulte au germe, infection héréditaire qui expliquerait parfaitement et la persistance du virus en un lieu et sa localisation irrégulière.

Les expériences que nous avons faites ont montré que cette hypothèse était exacte. Les voici :

Expérience I. — Nous rapportons de Volo, où l'infection paraît constante, un grand nombre de tiques mâles et femelles, capturées sur des chiens, dans plusieurs maisons de la ville. pour éprouver le pouvoir infectant de ces tiques, nous broyons la moitié du lot recueilli et inoculons, suivant la technique habituelle, plusieurs sujets. Tous réagissent et l'un d'entre eux fait une éruption tout à fait caractéristique et généralisée. La seconde partie du lot est conservée en tubes où les femelles ne tardent pas à pondre.

Une grande quantité de ces œufs, représentant le volume d'un pois chiche environ, est broyée en eau physiologique et le tout est inoculé, par voie sous-cutanée, à deux sujets. L'un et l'autre réagissent; l'un d'eux présente une éruption généralisée, bien marquée à la paume des mains et à la plante des pieds. Deux passages sont faits, avec le sang de ces malades, à deux autres aujets qui, eux aussi, réagissent.

Expérience II. — Comme il pourrait être objecté que les œufs n'étaient infectants que parce qu'ils étaient souillés par les excrétions des tiques avec lesquelles ils avaient été en contact, nous refaisons l'expérience, cette fois avec les larves issues des œufs et recueillies sur des bandes de papier, placées dans les tubes d'élevage et sur le

tampon de coton fermant ces tubes. Plusieurs centaines de ces larves sont broyées en eau physiologique et le produit est inoculé, par voie sous-cutanée, à deux sujets, le 23 mai. Sept jours plus tard, la fièvre commence, et le 1er juin pour l'un, le 2 juin pour l'autre, l'éruption caractéristique apparaît.

D'autres expériences en cours montreront si, comme cela se passe dans l'organisme des tiques qui transmettent la fièvre tachetée des montagnes rocheuses, il y a multiplication du virus, au fur et à mesure que l'acarien se nourrit et évolue de larve en nymphe et de nymphe en adulte.

Résumé et conclusion. — La tique méridionale du chien, *Rhipicephalus sanguineus*, infectée du virus de la fièvre boutonneuse (fièvre exématique de Marseille), transmet l'infection au germe. Les œufs, et les larves qui en éclosent, sont infectieux. Ce fait explique la persistance du virus en certaines régions et sa localisation.

A 16h5m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16h30m. E. P.